
Degradation der Wärmeleitfähigkeit von Wärmeleitpasten unter mechanischer und thermischer Belastung

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät

der Universität Augsburg

von

Christine Fix

Augsburg, Januar 2019



Erstgutachter:

Prof. Dr. Ferdinand Haider

Zweitgutachter:

Prof. Dr. Siegfried R. Horn

Tag der mündlichen Prüfung:

23.04.2019

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich an all die Personen richten, die mir während der Erstellung dieser Arbeit fachlich und privat stets zur Seite standen.

Diese Arbeit entstand im Rahmen eines Entwicklungsvorleistungsprojektes während meiner Tätigkeit als Doktorandin bei der Robert Bosch GmbH im Geschäftsbereich Automotive Electronics im Bereich der Aufbau- und Verbindungstechnik. Der Robert Bosch GmbH gilt daher mein Dank mir eine Industriepromotion finanziert und ermöglicht zu haben.

Mein Dank gilt auch meinen direkten Betreuern seitens der Robert Bosch GmbH Dr. Dragan Krecar und Dr. Markus Möller, die mir durch ihre fachliche Expertise stets mit Rat und Tat zur Seite standen und immer ein offenes Ohr für mich hatten.

Besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Ferdinand Haider des Lehrstuhls Experimentalphysik I der Universität Augsburg, der offen für das Thema und die Betreuung dieser Industriepromotion war. Er hat mir durch die zahlreichen fachlichen Diskussionen immer neue Anregungen und sehr wertvolle Hilfestellungen gegeben. Auch bei Prof. Dr. Siegfried R. Horn möchte ich mich für Übernahme des Zweitgutachtens und für die Möglichkeit Untersuchungen an seinem Lehrstuhl Experimentalphysik II durchführen zu dürfen herzlich bedanken.

Eine Vielzahl weiterer Personen seitens der Robert Bosch GmbH als auch der Universität Augsburg haben zum Erfolg dieser Arbeit durch die für mich wertvollen fachlichen Diskussionen beigetragen. Jeden einzeln zu erwähnen würde hier den Rahmen sprengen, daher möchte ich im Folgenden nur einige wenige nennen, deren fachliche Hinweise ich sehr zu schätzen weiß. Sebastian Jobst, Patrick Gaiser, Allen Jose George, Bernd Maier, Dr. Robert Horny und die gesamte Arbeitsgruppe Haider vielen Dank hierfür.

Zuletzt sei mein außerordentlicher Dank meiner Familie und meinem Partner ausgesprochen, die immer an mich und den Erfolg dieser Arbeit geglaubt haben. Ich danke ihnen für die unermüdliche Unterstützung, Geduld und die sprachliche Korrektur der Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	1
2	Stand der Technik	3
3	Theoretische Grundlagen	5
3.1	Beanspruchungsarten	5
3.2	Wärmeleitung	7
3.2.1	Thermische Größen	8
3.2.2	Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit und Phono- nenleitung	9
3.3	Wärmeleitmaterialien	11
3.3.1	Eigenschaften von Wärmeleitmaterialien	12
3.3.1.1	Matrix	12
3.3.1.2	Füllstoffe	13
3.3.2	Wärmeleitmaterialklassen	14
3.3.3	Einflüsse auf die Wärmeleitfähigkeit	17
3.3.4	Wärmeleitfähigkeitsmodelle für Zwei-Phasen-Systeme	18
3.4	Rheologie gefüllter Systeme	20
3.4.1	Rheologische Größen	20
3.4.2	Fließverhalten	22
3.4.3	Einflüsse auf das rheologische Verhalten	23
3.5	Statistische Grundlagen	24
4	Hypothesen für die Degradation der Wärmeleitfähigkeit in Wärme- leitpasten	29
4.1	Mechanische Ursachen	29
4.2	Thermische Ursachen	31
5	Prüfmethoden	33
5.1	Rheologische und thermische Prüfmethoden	33
5.1.1	Platte-Platte-Rheometrie	33

5.1.2	Gekoppelte Thermogravimetrie (TG) und dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)	34
5.1.3	Thermische Widerstandsmessung nach ASTM D5470	34
5.1.3.1	Messprinzip und Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit	35
5.1.3.2	Aufbau des Messstands	37
5.2	Bildgebende Prüfmethoden	41
5.2.1	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	41
5.2.2	Computertomographie (CT)	41
5.3	Sonstige Prüfmethoden	43
5.3.1	Laserdiffraktometrie	43
5.3.2	Plattenmethode nach Wilhelmy	44
5.3.3	Optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)	46
6	Ergebnisse und Diskussion	49
6.1	Materialcharakterisierung	49
6.1.1	Rheologischen Eigenschaften der Polymermatrix	49
6.1.2	Rheologische Eigenschaften der Wärmeleitpasten	50
6.1.2.1	Viskosität	50
6.1.2.2	Fließgrenze	52
6.1.2.3	Relaxationszeit	53
6.1.2.4	Viskosität nach thermischer Alterung	55
6.1.3	Thermische Charakterisierung	60
6.1.4	Oberflächenspannung der Polymermatrix	62
6.1.5	Füllstoffgehalt	63
6.1.6	Partikelgrößenverteilung	64
6.1.7	Partikelgeometrie	66
6.1.8	Partikelbenetzung und Kapillarkräfte	67
6.2	Quasistatische Wärmewiderstandsmessungen	70
6.2.1	Wärmewiderstand und Wärmeleitfähigkeit im Ausgangszustand	71
6.2.2	Wärmeleitfähigkeit nach thermischer Alterung	73
6.3	Dynamische Wärmeleitfähigkeitsmessungen	74
6.3.1	Einfluss der Dehnung und Materialgrößen	75
6.3.2	Einfluss der Schichtdicke	82

6.3.3	Einfluss der Geschwindigkeit	85
6.3.4	Einfluss der Auslagerungstemperatur und -zeit	88
6.4	Mikroskopie an transparenten Substraten	91
6.5	Computertomographische Analyse	95
6.5.1	CT-Analyse nach dynamischen Wärmewiderstandsversuchen .	95
6.5.2	Insitu-Computertomographie	97
6.6	Laserdiffraktometrie an Ausfallteilen	100
7	Modelle	103
7.1	Modellierung der Wärmeleitfähigkeit	103
7.1.1	Ermittlung der Packungsdichte nach Lee	103
7.1.2	Vergleich zwischen Experiment und Modell	106
7.2	Temperaturabhängige Lebensdauermodellierung	112
8	Zusammenfassung und Ausblick	115
	Abbildungsverzeichnis	119
	Tabellenverzeichnis	123
	Literaturverzeichnis	125

1 Einleitung und Motivation

Die Automobilindustrie befindet sich in den letzten Jahren in einem großen Wandel. Geprägt wird dieser Wandel unter anderem durch Begriffe wie das Autonome Fahren und die Elektromobilität. Heutzutage legen elektronische Bauteile in einem Personenkraftwagen bereits etwa 35% der Kosten und ca. 35% des Fahrzeuggewichtes fest^[85,87]. Aufgrund neuer Zukunftstechnologien und der Elektrifizierung soll der Anteil der Gesamtkosten im Jahr 2030 Prognosen zufolge bereits bei 50% liegen^[85]. Mittlerweile besitzt ein Oberklassewagen über 100 Steuergeräte^[40]. Mechanische Bauteile werden zunehmend durch Bauteile mit elektronischen Funktionsweisen ersetzt. Gesetzliche Auflagen, steigende Anforderungen an Sicherheit, Qualität und Effizienz, aber auch wachsende Kundenanforderungen und der große Innovationsdruck treiben den Markt der Kfz-Elektronik an. Nicht zuletzt möchte man durch geringe Produktionskosten auf dem Markt wettbewerbsfähig bleiben.^[32] Den Anforderungen gerecht zu werden stellt eine große Herausforderung für die Automobilzulieferer dar, da Bauraum und Gewicht begrenzt sind und Verlustleistungsdichten der Steuergeräte somit steigen. Des Weiteren stellen äußere Randbedingungen, wie steigende Temperaturen und Vibrationen, eine immer größer werdende Herausforderung dar.

Bei all diesen Betrachtungen fällt das Wärmemanagement als entscheidender und begrenzender Faktor ins Gewicht. Die Wahrscheinlichkeit einer Zerstörung des Bauteils bis hin der gesamten Elektronik aufgrund lokaler Temperaturüberbelastungen steigt, sofern Design und Material über die Lebensdauer nicht entsprechend ausgelegt sind. Um die Überhitzung in Bauteilen zu vermeiden und die Wärme effizient abzuführen, werden Wärmeleitmaterialien, sogenannte Thermal Interface Materialien (TIM), eingesetzt. Diese wiederum müssen den genannten Anforderungen und den entsprechenden Umgebungsbedingungen gerecht werden. Die Materialeigenschaften dürfen sich demnach über die Lebensdauer eines Steuergeräts nicht verändern, sodass eine uneingeschränkte Wärmeableitung möglich und die dauerhafte Funktion der Elektronik gewährleistet ist.

Ziel dieser Arbeit ist es daher, das Verhalten von Wärmeleitpasten, als eine Gruppe der TIM's, unter thermischer und mechanischer Belastung zu untersuchen. Im Vordergrund steht dabei die Degradation der Wärmeleitfähigkeit. In-situ Messmethoden bieten die Möglichkeit, eine Veränderung des thermischen Wärmewiderstands auf Grund der Materialalterung durch den Einfluss äußerer Randbedingungen zu

untersuchen. Eine Veränderung der Wärmeleitfähigkeit kann durch chemische oder physikalische Alterungsvorgänge bzw. einer Kombination beider verursacht werden. Im Verlauf der Arbeit werden daher Hypothesen für die Degradation der Wärmeleitfähigkeit von Wärmeleitpasten, verursacht durch thermische und mechanische Belastungen, aufgestellt. Mittels analytischer und optischer Untersuchungsmethoden sollen Rückschlüsse auf die aufgestellten Hypothesen gezogen und diese verifiziert werden. Durch Variation der äußeren Einflussfaktoren, sowie der Untersuchung der Materialeigenschaften werden Wirkmechanismen betrachtet und die Ergebnisse von Lebensdauerversuchen und Wärmeleitfähigkeitsmessungen für die Modellierung der Materialien herangezogen.

2 Stand der Technik

In der Literatur gibt es eine Reihe von Arbeiten, welche sich mit der Degradation von Wärmeleitmaterialien beschäftigen. Aufgrund der Vielzahl unterschiedlicher Wärmeleitmaterialklassen, gibt es zahlreiche Methoden die Degradation dieser Materialien zu untersuchen. Die Ursache der thermischen Degradation, die zu einer Verschlechterung der Wärmeleitfähigkeit führt, kann dabei mechanischen, thermischen Ursprungs oder eine Kombination beider sein. Due und Robinson geben einen Überblick über Zuverlässigkeitsuntersuchungen von Wärmeleitmaterialien, die in der Literatur beschrieben werden^[21]. Hier wird bereits deutlich, dass die Beständigkeit der Wärmeleitmaterialien von vielen Faktoren, wie zum Beispiel der Umgebung, dem Bauteil und der dynamischen Beanspruchung, abhängt. Daher kann der Fall eintreten, dass das Wärmeleitmaterial in einer Anwendung bereits früher ausfällt, als in einer anderen. Eine allgemeine Methode zur Bestimmung der Zuverlässigkeit von Wärmeleitmaterialien ist bisher nicht bekannt. Generell ist nur wenig Literatur über Fehlermechanismen und Modellierungsansätze von Wärmeleitmaterialien, insbesondere Wärmeleitpasten vorhanden.^[21] Die Untersuchung der thermischen Degradation kann zum einen an bauteilähnlichen Dummies, den sogenannten Thermal Test Vehicles (TTV), erfolgen. Hierbei wird oftmals die Veränderung der Temperatur, beispielsweise an einem Chip, für die Auswertung herangezogen. Zum anderen können Methoden, die direkt die Wärmeleitfähigkeit des Materials bestimmen, eingesetzt werden.^[31] Goel et al beschreiben in ihrer Arbeit die Herausforderung, die mit der Bestimmung der Zuverlässigkeit von Wärmeleitmaterialien verbunden ist und durchleuchten hierzu unterschiedliche beschleunigende Alterungs- und Analysemethoden. Unter anderem untersuchen sie den Masseverlust von unterschiedlichen Wärmeleitmaterialien zur Bestimmung der Reaktionskinetik der Degradation^[31]. Chiu et al untersuchen die thermische Impedanz einer Wärmeleitpaste bzw. die Veränderung der Chip-Temperatur für unterschiedliche Power-Zyklen und Schichtdicken in Flip-Chip-Bauteilen. Ab einer Leistung von 22W kann ein Temperaturanstieg im Chip nach etwa 1000 Zyklen detektiert werden. Ein Einfluss der Schichtdicke wird anhand dieser Messungen nicht festgestellt.^[17] An dieser Stelle soll ebenso die Arbeit von Gowda et al erwähnt werden. Hier wird die Zuverlässigkeit von unterschiedlichen Wärmeleitpasten innerhalb eines Sandwich-Aufbaus untersucht. Die Wärmeleitpasten werden hierzu zum einen zwischen einer Aluminium und einer Silikon-Platte

appliziert, unterschiedlichen Stresstests ausgesetzt und die thermische Performance als auch die Bildung von Hohlräumen vor und nach dem Versuch untersucht. Zum anderen setzen sie den Versuchsaufbau nach Chiu et al ein und bestimmen die Chiptemperatur nach mechanischer Belastung.^[34] Auch Paisner et al wählen unter anderem eine Sandwich-Struktur aus Wärmeleitpaste und Ni/Cu-Substraten zur Untersuchung der Wärmeleitfähigkeit. Zum einen setzen sie hierfür die NanoFlash-Methode ein, zum anderen erfolgt die Bestimmung des Wärmewiderstands über die Anzahl der Power-Zyklen in TTVs.^[90] Islam et al beschäftigen sich in ihrer Arbeit ebenfalls mit der Degradation von Wärmeleitmaterialien in Flip-Chip-Bauteilen und untersuchen unter anderem die Void-Bildung nach thermischer Auslagerung^[54]. Ousten et al führen Alterungsversuche an einem Elastomer, Phase Change Material und einer Graphitfolie durch. Sie verwenden einen Messaufbau basierend auf der ASTM-Norm D5470. Der gesamte Aufbau wurde hierzu für 850 Temperaturzyklen im Ofen ausgelagert und die Wärmeleitfähigkeit anschließend bestimmt. Eine Angabe über die Belastungsart und -höhe wird hier nicht gegeben.^[84] Ähnliche Untersuchungen werden von Viswanath et al durchgeführt. Ein Retentionsmodul wird hierbei unter der Verwendung unterschiedlicher Wärmeleitmaterialien auf einer Grundplatte montiert und unterschiedlichen Stressversuchen, wie Power Cycling, thermische Auslagerung und Vibrationen ausgesetzt.^[114] Für weitere Untersuchungen zur Zuverlässigkeit von Wärmeleitmaterialien sei auf zusätzliche Werke in der Literatur verwiesen.^[12,35,37,55,82,96,113,116]

Diese Arbeit soll im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Werken mit gezielten Lebensdauerversuchen den Einfluss spezifischer Materialeigenschaften auf die Degradation erklären. Zum anderen soll mittels der hier durchgeführten Experimente eine systematische Analyse erfolgen, in welcher Form eine Degradation der Wärmeleitpasten unter definierten Belastungsparametern auftritt, um mittels aufgestellter Modellierungsansätze Aussagen über die Lebensdauer zukünftig treffen zu können.

3 Theoretische Grundlagen

Im Folgenden sollen die für die Arbeit notwendigen Grundlagen diskutiert werden. Dabei werden zunächst die möglichen Beanspruchungsarten aufgezeigt, welchen Wärmeleitmaterialien in der Anwendung ausgesetzt sein können. Anschließend wird auf den physikalischen Hintergrund der Wärmeleitung in Nichtmetallen, über die Eigenschaften von Wärmeleitmaterialien, sowie über die Einflüsse auf die Wärmeleitfähigkeit eingegangen. Darüber hinaus erfolgt die Vorstellung relevanter Wärmeleitfähigkeitsmodelle, sowie die Definition rheologischer Begriffe. Zuletzt werden die in dieser Arbeit eingesetzten statistischen Methoden erläutert.

3.1 Beanspruchungsarten

Wärmeleitmaterialien sind in der Anwendung einer Reihe von Beanspruchungen ausgesetzt. Diese werden zum einen durch die Umwelt, zum anderen durch mechanische Bewegungen im Bauteil verursacht. Unterschiedliche Beanspruchungen treten oftmals gleichzeitig auf und rufen somit komplexe Belastungszustände hervor. Umgebungsbedingt kann Temperatur durch direkte Sonneneinstrahlung das Bauteil und somit das Wärmeleitmaterial beeinflussen. Des Weiteren wird durch die Verlustleistung der Leistungselektronik Wärme in das Material eingebracht. Als zusätzliche Faktoren seien Medien bzw. Feuchtigkeit aus der Umgebung genannt. Neben diesen Aspekten, ist das Wärmeleitmaterial mechanischen Einflüssen durch Bewegungen im Bauteil ausgesetzt. Eine mechanische Beanspruchung kann in Form von Zug, Druck, Schub, Scherung, Biegung oder Torsion auftreten. Abbildung 3.1 zeigt mögliche mechanische Bewegungen und damit Belastungszustände, die im Wärmeleitmaterial aufgrund unterschiedlicher Wärmeausdehnungskoeffizienten der Fügepartner auftreten können. Bei all diesen Einflüssen spielt der Zeitfaktor eine Rolle. So können kurze Einwirkungen, wie zum Beispiel ein Schlag, trotz gleicher Umgebungsbedingungen andere Auswirkungen auf die Materialalterung haben, als eine langzeitige Beanspruchung.^[43] Langzeitige Beanspruchungen treten unter anderem statisch, dynamisch-wechselnd oder dynamisch-schwellend auf. Abbildung 3.2 veranschaulicht den Unterschied dieser drei genannten Beanspruchungsarten.

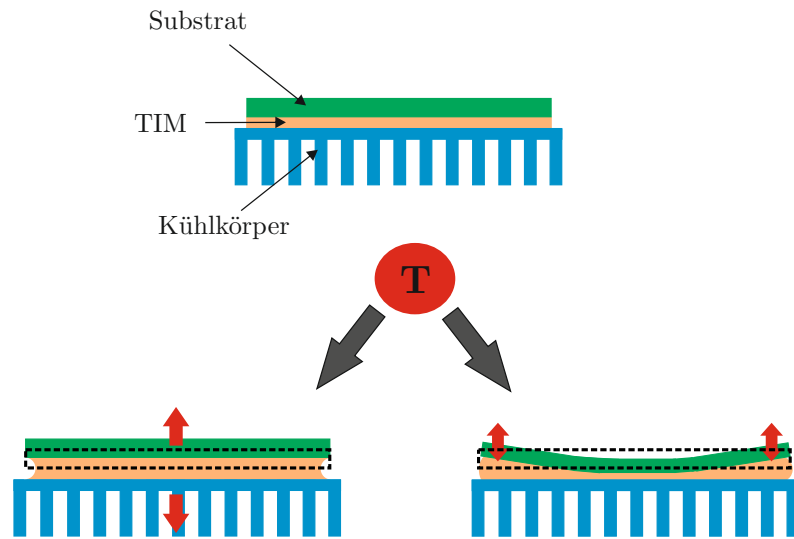


Abbildung 3.1 – Beanspruchung des Wärmeleitmaterials in der Anwendung nach AboRas et al^[4].

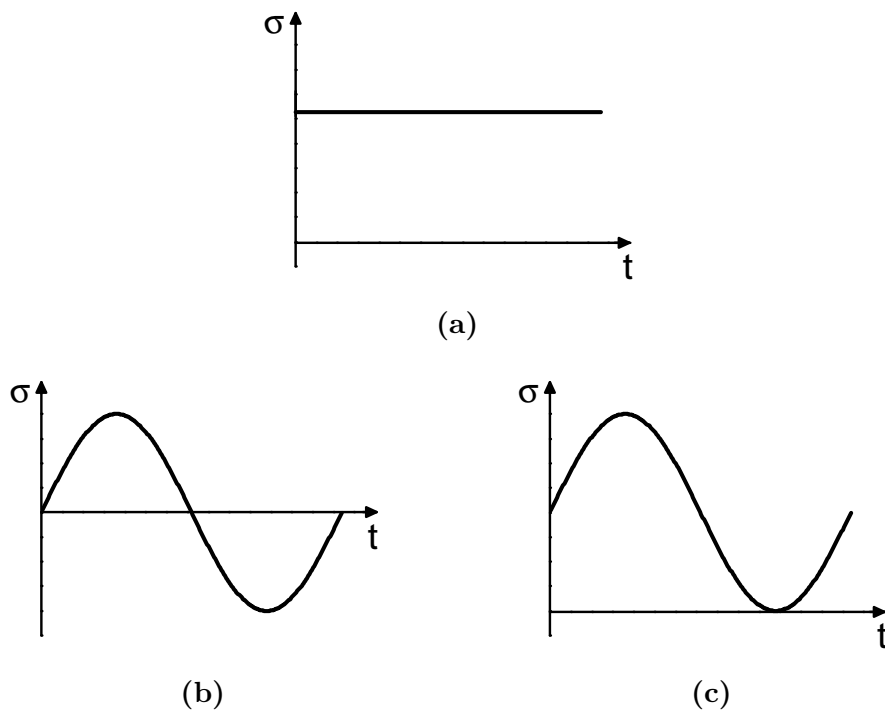


Abbildung 3.2 – Mechanische Beanspruchungsarten. (a) Statisch (ruhend), (b) Dynamisch-wechselnd, (c) Dynamisch-schwellend.

Die DIN-Norm 50035:2012-09 definiert und erläutert die Alterungsursachen, -vorgänge und -erscheinungen polymerer Werkstoffe. Eine Materialalterung wird durch innere oder äußere Einflussfaktoren verursacht. Diese können wiederum chemische oder physikalische Vorgänge im Material auslösen und sich somit auf mechanische oder thermische Eigenschaften auswirken.^[1] Im Folgenden soll daher näher auf die physikalischen Grundlagen von Wärmeleitmaterialien eingegangen werden.

3.2 Wärmeleitung

Energie in Form von Wärme wird aufgrund eines Temperaturgradienten vom Ort höherer Temperatur zum Ort niedrigerer Temperatur transportiert. Die Übertragung der Wärmeenergie kann im Allgemeinen auf drei unterschiedlichen Wegen erfolgen, siehe Abbildung 3.3^[44]:

- Wärmestrahlung
- Konvektion
- Wärmeleitung

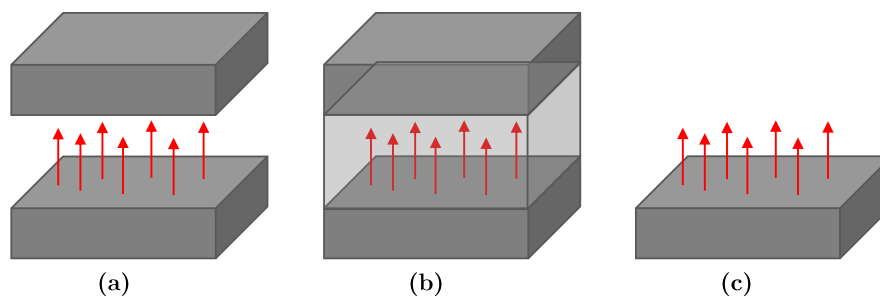


Abbildung 3.3 – Wärmetransportvorgänge. (a) Wärmestrahlung, (b) Konvektion, (c) Wärmeleitung nach Lutz et al^[67].

Dem Namen nach spielt in Wärmeleitmaterialien das Prinzip der Wärmeleitung eine entscheidende Rolle. Deshalb wird im Folgenden nicht näher auf die Wärmetransportvorgänge Strahlung und Konvektion eingegangen, sondern der Fokus auf die Wärmeleitung gelegt.

3.2.1 Thermische Größen

Die Beschreibung der Wärmeleitung in Form einer Differentialgleichung erfolgte bereits 1807 durch Jean Baptiste Joseph Fourier und fand internationale Anerkennung im Jahr 1822 durch seine Veröffentlichung *Théorie Analytique de la Chaleur*. Das Fourier'sche Gesetz der Wärmeleitung wird für homogene und isotrope Materialien durch Gleichung 3.1 beschrieben.^[80]

$$\dot{q}(r, t) = -\lambda \nabla T(r, t) \quad (3.1)$$

Die Wärmestromdichte \dot{q} an einem bestimmten Ort r zum Zeitpunkt t in einem Material ist dabei proportional zur Wärmeleitfähigkeit λ und einem vorherrschenden Temperaturgradienten ∇T . Der Vektor der Wärmestromdichte gibt dabei die Richtung des Wärmestroms an. Die Tatsache, dass dieser stets zum Ort niedrigerer Temperatur weist, wird durch ein negatives Vorzeichen berücksichtigt.^[51] Die Wärmeleitfähigkeit ist eine stoffspezifische Größe und in der Regel von der Temperatur und vom Druck abhängig^[115]. Wird ein Wärmestrom \dot{Q} durch ein Material mit der Fläche A geleitet, in welchem ein Temperaturgradient vorherrscht, so stellt dieses eine Wärmebarriere dar. Für den sogenannten Wärmeleitwiderstand bzw. thermischen Widerstand R_{th} gilt somit:

$$R_{th} = \frac{\Delta T}{\dot{Q}} = \frac{\Delta T}{\dot{q} \cdot A} \quad (3.2)$$

Für den eindimensionalen, stationären Zustand gilt gemäß Gleichung 3.1:

$$\dot{q} = -\lambda \frac{dT}{dx} = \lambda \frac{\Delta T}{d} \quad (3.3)$$

wobei d die Dicke des Materials darstellt. Zieht man Gleichung 3.2 heran, ergibt sich der thermische Widerstand des Materials wie folgt:

$$R_{th, TIM} = \frac{d}{\lambda \cdot A} \quad (3.4)$$

3.2.2 Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit und Phononenleitung

Im Allgemeinen kann Wärme über unterschiedliche Träger geleitet werden. In metallischen Werkstoffen erfolgt die Wärmeleitung zum größten Teil über Elektronen, während in isolierenden Materialien die Wärme über Gitterschwingungen, den sogenannten Phononen, geleitet wird.^[33] Der Beitrag der Phononen zur Wärmeleitfähigkeit lässt sich mit Hilfe der Gleichung 3.5 beschreiben.

$$\lambda = \frac{1}{3} \sum_i C_i v_i l_i \quad (3.5)$$

Dabei ist C_i der Phononenbeitrag zur spezifischen Wärme pro Volumeneinheit, v_i die Phononengeschwindigkeit und l_i die mittlere freie Weglänge der Phononen.^[111] Bei Phononen handelt es sich um delokalisierte Quasiteilchen in einem Kristallgitter, welche in der Quantenmechanik als harmonische Oszillatoren beschrieben werden können^[83]. Bei einem idealen harmonischen Festkörper ist die Lebensdauer der Phononen und somit die Wärmeleitfähigkeit unendlich. Ein idealer Festkörper entspricht jedoch nicht der Realität. Aufgrund dessen zeigt die Wärmeleitfähigkeit in nichtmetallischen Materialien im Allgemeinen den temperaturabhängigen Verlauf aus Abbildung 3.4^[23].

Für den Verlauf der temperaturabhängigen Wärmeleitfähigkeit sind unter anderem Wechselwirkungen unter Phononen verantwortlich. Phononen-Phononen-Kollisionen werden auf Grund der Anzahl beteiligter Phononen auch als Drei-Phononen-Prozesse bezeichnet und können unter zwei unterschiedlichen Mechanismen, siehe Abbildung 3.5 am Beispiel eines quadratischen 2D-Gitters, ablaufen.

Kollidieren zwei Phononen mit den Wellenvektoren \mathbf{q}_1 und \mathbf{q}_2 , so entsteht ein weiteres Phonon mit dem Wellenvektor \mathbf{q}_3 ^[60]. Liegt der Wellenvektor des entstehenden Phonons innerhalb der 1. Brillouin-Zone, so wird dies als Normalprozess bezeichnet. Aufgrund von Quasiimpuls- und Energieerhaltung gilt für Normalprozesse nach Gleichung 3.6 beziehungsweise Gleichung 3.7:

$$\hbar \mathbf{q}_1 + \hbar \mathbf{q}_2 = \hbar \mathbf{q}_3 \quad (3.6)$$

$$\hbar \omega_1 + \hbar \omega_2 = \hbar \omega_3 \quad (3.7)$$

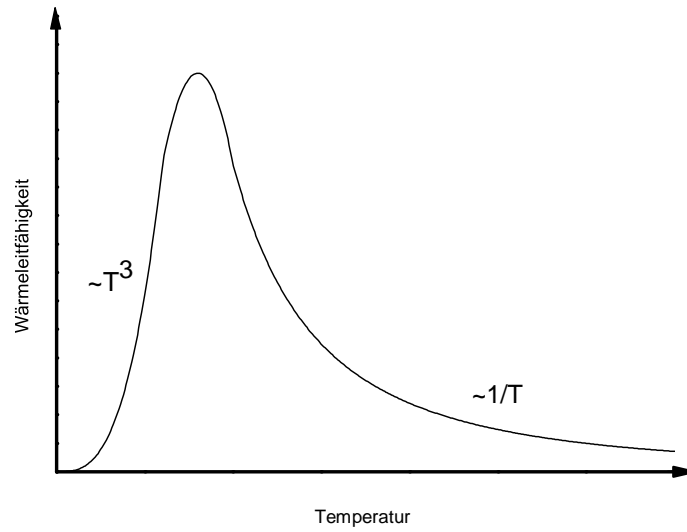


Abbildung 3.4 – Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit.

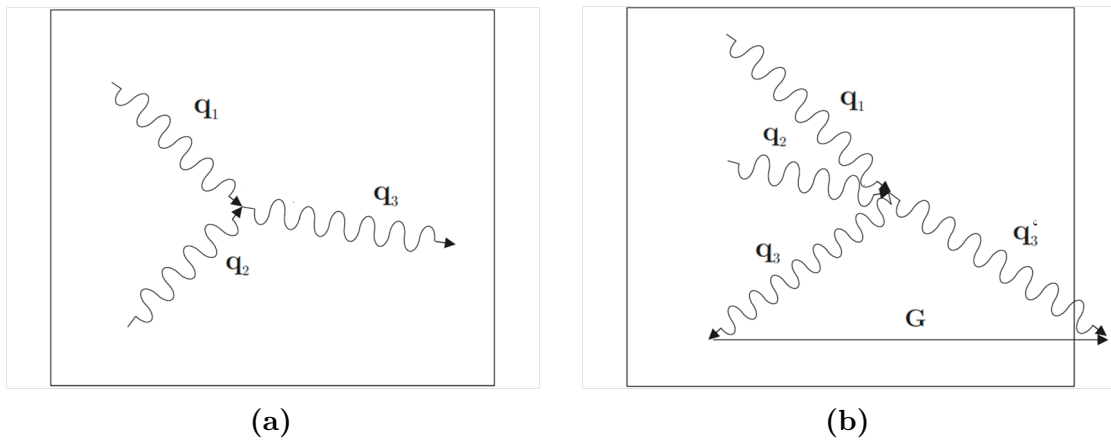


Abbildung 3.5 – Drei-Phononen-Prozesse. (a) Normalprozess, (b) Umklappprozess.

mit dem Plank'schem Wirkungsquantum \hbar und den Phonon-Frequenzen ω .^[23,60]

Angesichts der Impuls- und Energieerhaltung erfolgt bei Normalprozessen keine Energieübertragung auf das Kristallgitter. Erst Umklappprozesse sorgen für eine Veränderung des Energieflusses und führen damit zu einer endlichen Wärmeleitfähigkeit. In diesem Fall erstreckt sich der durch die Kollision zweier Phononen entstehende Wellenvektor \mathbf{q}'_3 über die 1. Brillouin-Zone hinaus. Die Beteiligung eines Gittervektors bzw. Gitterimpulses \mathbf{G} sorgt dafür, dass der Wellenvektor \mathbf{q}_3 innerhalb der 1. Brillouin-Zone liegt, siehe Gleichung 3.8.^[41]

$$\hbar\mathbf{q}_1 + \hbar\mathbf{q}_2 = \hbar\mathbf{q}_3 + \mathbf{G} \quad (3.8)$$

Bei Temperaturen unter der materialspezifischen Debye-Temperatur θ_D treten überwiegend Normalprozesse auf. Stöße bzw. Phonon-Phonon-Kollisionen spielen hier somit keine Rolle. Die Wärmeleitfähigkeit hängt in diesem Bereich von der freien Weglänge ab, welche durch die Wechselwirkung der Phononen mit Grenzflächen, Defekten bzw. Fehlstellen im Kristall begrenzt wird. Da sich die Phononen nun nicht mehr ungehindert im Kristallgitter bewegen können, reduziert sich ihre freie Weglänge.^[39] Dies führt zu einer endlichen Lebensdauer der Phononen und somit zu einer endlichen Wärmeleitfähigkeit.^[106] Bei tiefen Temperaturen gilt die Beziehung $C \sim T^3$ und hinsichtlich Gleichung 3.5 somit $\lambda \sim T^3$.

Bei Temperaturen über der materialspezifischen Debye-Temperatur dominieren Umklappprozesse. Bei steigenden Temperaturen wächst die Phononenanzahl und damit die Wahrscheinlichkeit, dass Stöße zwischen Phononen stattfinden. Diese steigen proportional zur Phononenanzahl und damit zur Temperatur. Mit $l \sim 1/T$ und $C = \text{const}$ gilt in diesem Bereich $\lambda \sim 1/T$.^[53]

3.3 Wärmeleitmaterialien

Durch die fortschreitende Miniaturisierung in der Leistungselektronik muss gewährleistet werden, dass die entstehende Verlustleistung effizient abgeführt wird, um eine Bauteilschädigung oder einen Ausfall des Bauteils und damit möglicherweise der Elektronik zu verhindern. Die Wärmeabfuhr erfolgt oftmals über die Verbindung des Elektronikbauteils mit einem Kühlkörper. Auf Grund von Oberflächenrauheiten der

Fügepartner erhält man keine ideale Verbindung, sondern einen mit Luft gefüllten Spalt, siehe Abbildung 3.6.

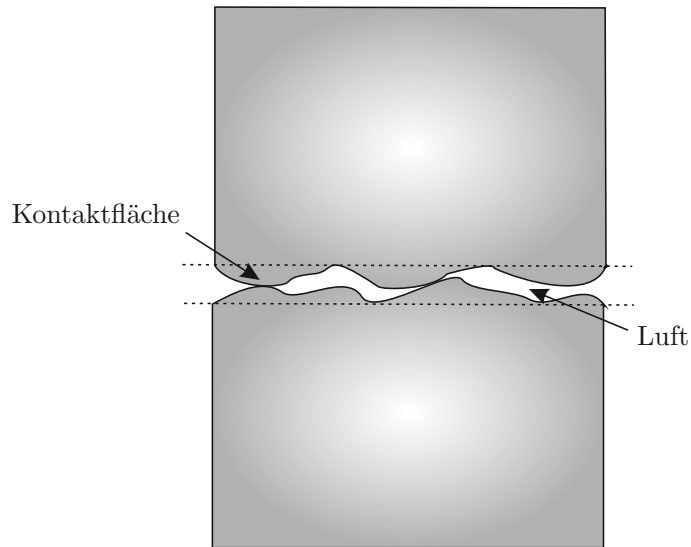


Abbildung 3.6 – Reale Kontaktfläche zwischen Fügepartner ohne Wärmeleitmaterial.

Die Wärmeleitfähigkeit von Luft beträgt bei Raumtemperatur $0,026 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ^[62]. Die Wärme kann somit nur über die schlecht leitende Luft und die Kontaktflächen weitergeleitet und abtransportiert werden. Es entstehen somit nicht vernachlässigbare thermische Übergangswiderstände. Um die Luft aus den Zwischenräumen zu verdrängen und die thermische Anbindung zwischen den Fügepartnern zu verbessern, werden Wärmeleitmaterialien eingesetzt. Abhängig vom eingesetzten Material können diese eine Wärmeleitfähigkeit von bis zu $80 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ besitzen^[49].

3.3.1 Eigenschaften von Wärmeleitmaterialien

Wärmeleitmaterialien bestehen im Allgemeinen aus einem gefüllten Polymer. Im Folgenden soll daher näher auf die Einzelkomponenten eingegangen werden.

3.3.1.1 Matrix

Bei der Polymermatrix in Wärmeleitmaterialien kann es sich je nach Anwendung um Thermoplaste, Duroplaste, Elastomere aber auch um polymere Flüssigkeiten handeln. Die Polymermatrix der hier untersuchten Wärmeleitmaterialien beruht auf flüssigen Silikonen, weshalb nicht näher auf die Unterschiede der einzelnen

Polymerarten eingegangen wird. Die Basis der Polymermatrix stellt siliziumorganische Verbindungen mit der allgemeinen chemischen Formel R_2SiO dar. Genauer betrachtet handelt es sich hierbei um Silikonöle basierend auf Polydimethylsiloxanen (PDMS). Für die allgemeine Schreibweise des Polydimethylsiloxans gilt nach Abbildung 3.7^[43]:

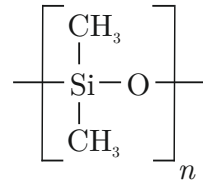


Abbildung 3.7 – Polymereinheit des Polydimethylsiloxans.

Silikone entstehen durch eine intermolekulare Kondensationsreaktion zwischen zwei Hydroxylgruppen der Silandiole unter Wasserabspaltung nach Abbildung 3.8.^[103]

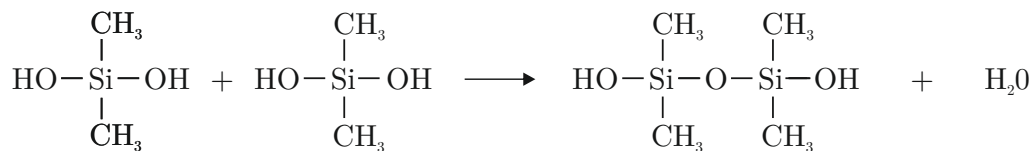


Abbildung 3.8 – Kondensationsreaktion zwischen zwei Hydroxylgruppen.

Hinsichtlich ihrer Vielzahl an positiven Eigenschaften werden Silikone in Flüssigkeiten, Pasten und Klebstoffen eingesetzt. Silikone weisen eine gute Stabilität gegen hohe und niedrige Temperaturen, Oxidation und Feuchte auf. Die notwendigen physikalischen Eigenschaften der Silikone können durch den Austausch der CH_3 -Gruppen durch funktionale Gruppen umgesetzt und modifiziert werden, was den Einsatz in unterschiedlichsten Anwendungen möglich macht.^[26,118] Das Know-How dieser Funktionalisierung und die genaue Zusammensetzung der Polymermatrix wird daher seitens der Materialhersteller oftmals nicht preisgegeben.

Silikone besitzen eine Wärmeleitfähigkeit von etwa $0,2 \text{ W/m}\cdot\text{K}$. Daher kann das Polymer alleine nicht als Wärmeleitmaterial eingesetzt werden. Um die Wärme effizient abführen zu können, wird die Matrix mit hoch wärmeleitfähigen Füllstoffen versetzt, welche eine Wärmeleitfähigkeit von bis zu $2000 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ besitzen.^[47]

3.3.1.2 Füllstoffe

Je nach Füllstoffart können Wärmeleitmaterialien elektrisch leitende oder isolierende Eigenschaften aufweisen. Für elektrisch leitende Wärmeleitmaterialien wird

verbreitet Silber, Nickel, Kupfer, Gold oder Kohlenstoff verwendet.^[47,98] Bei den hier eingesetzten Materialien handelt es sich aufgrund der Anwendungsanforderungen um elektrisch isolierende Stoffe. Füllstoffe können dabei die Form von Fasern, Plättchen oder Kugeln besitzen und Wärmeleitmaterialien daher isotrope als auch anisotrope Eigenschaften besitzen. Für elektrisch isolierende Materialien werden vorwiegend Aluminiumoxide, Zinkoxide oder Bornitride eingesetzt. Bei Anwendungen mit besonders hohen Anforderungen bezüglich der Wärmeleitfähigkeit werden unter anderem Graphit oder Carbon Nanotubes (CNT) herangezogen.^[47,101,102,105]

3.3.2 Wärmeleitmaterialklassen

Abhängig von der Anwendung und den mechanischen und thermischen Anforderungen, kommen unterschiedliche Wärmeleitmaterialien zum Einsatz. Dabei kann grundsätzlich zwischen pastösen und vorgeformten Materialien unterschieden werden, wobei diese wiederum vernetzende oder nichtvernetzende Eigenschaften besitzen können^[38]. Zur pastösen Klasse gehören Wärmeleitpasten, Wärmeleitklebstoffe, Gap Filler, sowie Gele. Wärmeleitpasten bieten neben ihrer hohen Wärmeleitfähigkeit den Vorteil, dass sie angesichts ihrer viskosen Eigenschaften die Oberfläche gut benetzen und sich gleichzeitig geringe Schichtdicken einstellen lassen. Dies führt zu einem geringen thermischen Übergangswiderstand. Des Weiteren handelt es sich bei Wärmeleitpasten um nichtvernetzende Materialien, das heißt ein Aushärteschritt ist nicht notwendig. Folglich wird eine mechanische Fixierung der Fügepartner benötigt. Außerdem zeigen Pasten eine Neigung zum Austrocknen und Pump-Out bei thermischer und mechanischer Beanspruchung. Auf den Begriff des Pump-Outs wird im Verlauf der Arbeit näher eingegangen und soll an dieser Stelle nicht diskutiert werden. Klebstoffe werden im flüssigen Zustand, beispielsweise über einen Dispensprozess, appliziert und können sich daher ebenso gut an Oberflächenunebenheiten anpassen. Da diese Materialklasse nach der Applizierung ausgehärtet wird, zeigen diese Materialien keine Neigung zu Pump-Out und können gleichzeitig bis zu einem gewissen Grad als mechanische Fixierung dienen. Jedoch können hier Spannungen im Material infolge unterschiedlicher Wärmeausdehnungskoeffizienten der Fügepartner auftreten, die unter anderem zur Rissbildung im Material und Delaminationen an den Anbindungsflächen führen können.^[38] Bei Gap Füllern handelt es sich um teilweise vorvernetzte Materialien, die nach Applikation bei Raumtemperatur oder

erhöhten Temperaturen aushärten. Ähnlich wie Klebstoffe neigen Gap Filler aufgrund ihres vernetzten Zustands nicht zu Pump-Out. Sie lassen sich wegen ihren pastösen Eigenschaften erstens leicht verarbeiten und zweitens bei Notwendigkeit auch höhere Schichtdicken einstellen. Ihre elastischen Eigenschaften ermöglichen zudem den Ausgleich mechanischer Bewegungen im Bauteil. Da Gap Filler nur eine geringe Adhäsion aufbauen, ist je nach Anwendung eine mechanische Fixierung notwendig.^[38] Des Weiteren finden heutzutage polymere Wärmeleitmaterialien in Form von Gelen, Folien bzw. Pads und Phase Change Materialien (PCM) Anwendung. Einen Überblick über die Vor- und Nachteile der Wärmeleitmaterialien, sowie die typischen Wärmeleitfähigkeitswerte sind in Tabelle 3.1 nochmals zusammengefasst. Zuletzt sei hier das, im Gegensatz zu den genannten polymeren Wärmeleitmaterialien, metallische Lot genannt. Dieses findet Anwendung, wenn eine besonders hohe und effiziente Wärmeableitung gefordert ist. Gleichzeitig liefert die Lötverbindung eine mechanische Fixierung der Fügepartner, ist jedoch mit hohen Kosten und einer hohen Temperatureinwirkung auf die beteiligten Substrate während des Lötprozesses verbunden. Jedes Wärmeleitmaterial bietet Vor- und Nachteile, auf deren Grundlage und den gegebenen Anforderungen an das Endbauteil abgewogen werden muss, welches Material letzten Endes Einsatz findet. Hohe mechanische Festigkeitswerte, sowie hohe Wärmeleitfähigkeiten sind jedoch nicht automatisch mit einer guten thermischen Performance über die Lebensdauer hinweg einhergehend.^[65]

Tabelle 3.1 – Arten von Wärmeleitmaterialien.

TIM-Art	Vorteil (+) / Nachteil (–)	$\lambda \left[\frac{W}{m \cdot K} \right]$
Pasten	<ul style="list-style-type: none"> + kein Aushärten notwendig + hohe Wärmeleitfähigkeit + gute Oberflächenbenetzung + geringe Schichtdicken möglich – Neigung zu Pump-Out/Phasenseparation – Neigung zum Austrocknen – mechanische Fixierung notwendig 	0,4 - 4 ^[49]

Klebstoffe	<ul style="list-style-type: none"> + keine Neigung zu Pump-Out + keine Fixierung notwendig + Anpassung an Oberflächenunebenheiten – Aushärten notwendig – Delamination möglich – Spannung im Material auf Grund CTE 	1 - 3,5 ^[49]
Gap Filler	<ul style="list-style-type: none"> + keine Neigung zu Pump-Out + Ausgleich mechanischer Bewegung + Stabilität bei Verarbeitung – Aushärten notwendig – mechanische Fixierung teilweise notwendig – Delamination möglich 	1 - 4,5 ^[86]
Gele	<ul style="list-style-type: none"> + keine Neigung zu Pump-Out/Migration + hohe Wärmeleitfähigkeit – Aushärten notwendig – Aufnahme von Feuchtigkeit 	2 - 5 ^[49,84]
Folie/Pads	<ul style="list-style-type: none"> + leichte Handhabung + leichte Automatisierung (Pick & Place) + kein Pump-Out – konstanter Anpressdruck teilweise notwendig 	1 - 6,5 ^[88]
PCM	<ul style="list-style-type: none"> + keine Neigung zu Pump-Out + leichte Handhabung + kein Austrocknen – konstanter Anpressdruck notwendig – Spannungen im Material – geringere Wärmeleitfähigkeit 	0,7 - 1,5 ^[49,101]

Lot	+ sehr hohe Wärmeleitfähigkeiten + mechanische Fixierung – hohe Kosten – hohe Temperatureinwirkung – komplex	20 - 80 ^[49]
-----	--	-------------------------

3.3.3 Einflüsse auf die Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit in Wärmeleitmaterialien wird durch unterschiedliche Faktoren beeinflusst, welche im Folgenden näher beschrieben werden. Einen großen und nicht zu unterschätzenden Einfluss, trotz des großen Füllstoffgehalts, besitzt die Wärmeleitfähigkeit der Polymermatrix. Jedoch ist die Modifizierung der Wärmeleitfähigkeit des Polymers mit einem hohen technischen Aufwand verbunden, weshalb die Modifizierung meist durch die Wahl der Füllstoffart erfolgt. So kann durch den Einsatz von Siliziumdioxid, Aluminiumdioxid, Bornitrid, Aluminiumnitrid oder Siliziumcarbid bei gleichem Füllstoffgehalt die Wärmeleitfähigkeit des gefüllten Systems beeinflusst werden.^[112] Des Weiteren hat der Füllstoffgehalt große Auswirkungen auf die Wärmeleitfähigkeit gefüllter Materialien. Generell gilt, je höher der Füllstoffgehalt bzw. die Packungsdichte der wärmeleitenden Füllstoffe, desto höher ist die Wärmeleitfähigkeit. Eine Erhöhung der Packungsdichte ist durch die Verwendung unterschiedlicher Partikelgrößen möglich. Dabei besetzen kleine Partikel die Hohlräume, die durch große Partikel gebildet werden. Dieser Hohlraum wird als sogenannter Zwickelraum bezeichnet.^[108] Yeo et al untersuchen an Hand von UO_2 -SiC Systemen den Anstieg der Wärmeleitfähigkeit mit steigendem SiC-Gehalt^[121]. Auch Molina et al untersuchen die Wärmeleitfähigkeit von Al-SiC-Systemen in Abhängigkeit der Partikelgrößenverteilung und Packungsdichte. Sie stellen fest, dass die Packungsdichte von Proben mit bimodaler Verteilung höher und somit auch die Wärmeleitfähigkeit größer als die von Proben mit monomodaler Verteilung ist. Beim Vergleich bimodaler Materialien, spielt der Anteil der Fein- und Grobfraktion wiederum eine Rolle und beeinflusst somit den maximal möglichen Füllstoffgehalt.^[71] Eine große Lücke zwischen Fein- und Grobanteil kann zu einer Separation und zu Inhomogenitäten im Material führen. Um diesen Effekt zu verhindern und gleichzeitig die Packungsdichte zu erhöhen, wird

eine dritte Partikelfraktion eingeführt^[112]. Jedoch sind auch beim Einsatz kleiner Partikel Grenzen auf Grund von auftretenden Grenzflächenwiderständen gesetzt. So stellen Every et al fest, dass die Wärmeleitfähigkeit von ZnS-Diamant-Systemen bei Zugabe kleiner Diamantpartikel im Submikrometer-Bereich die Wärmeleitfähigkeit reduzieren. Sie führen dies auf den Beitrag des Grenzflächenwiderstands bei kleinen Partikeln mit großer spezifischer Oberfläche zurück^[24]. Den gleichen Effekt konnten Yang et al durch den Einsatz von Nanopartikeln in Yttrium-stabilisiertem Zirkonium feststellen^[120]. Einen weiteren Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit hat die Füllstoffgeometrie. So kann beispielsweise durch den Einsatz von hexagonalem Bornitrid ein Wärmeleitmaterial mit anisotropen Eigenschaften hergestellt werden^[36]. Darüber hinaus kann bei gleichem Anteil von Füllstoffen, wie zum Beispiel Carbon-Nano-Tubes, eine höhere Wärmeleitfähigkeit bei Proben festgestellt werden, die CNTs mit einem größeren Aspektverhältnis beinhalten^[25]. Da es sich bei den hier verwendeten Materialien um sphärische Füllstoffe handelt, ist dieser Aspekt nicht weiter von Bedeutung. Als weiterer Punkt soll an dieser Stelle die Oberflächenbehandlung der Füllstoffe genannt sein. Eine effektive Partikeloberflächenmodifikation führt zu einer Verbesserung der Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung und damit zu einer Reduktion des Grenzflächenwiderstands zwischen den Komponenten^[119]. Auch die in dieser Arbeit eingesetzten Partikel in den Wärmeleitpasten werden oberflächenbehandelt. Dabei handelt es sich laut Hersteller um eine Substanz, die der Polymermatrix ähnlich ist, um so eine gute Verbindung der Einzelkomponenten aufzubauen. Ein letzter Aspekt stellt die Aushärtezeit bzw. der Kristallisationsgrad dar. Die Wärmeleitfähigkeit steigt mit längerer Aushärtezeit aufgrund des Anstiegs des Kristallisationsgrades, des Matrixschrumpfes und der damit verbundenen Annäherung der Partikel^[5]. Dies ist hier angesichts des Einsatzes ungehärteter Systeme jedoch nicht weiter relevant.

3.3.4 Wärmeleitfähigkeitsmodelle für Zwei-Phasen-Systeme

In der Literatur gibt es eine Reihe unterschiedlicher Modelle, welche die Wärmeleitfähigkeit zweiphasiger Systeme beschreiben. Tabelle 3.2 liefert eine Übersicht bekannter Wärmeleitfähigkeitsmodelle, deren Unterschiede und Vorteile im Folgenden näher erläutert werden.

Einfache Modelle zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit λ_C eines Zwei-Phasen-Systems unter Berücksichtigung des Füllstoffgehalts ϕ_F , der Matrixwärmeleitfähigkeit

Tabelle 3.2 – Wärmeleitfähigkeitsmodelle für Zwei-Phasen-Systeme.

Modell	Gleichung
Seriell ^[94]	$\lambda_C = (1 - \phi)\lambda_M + \phi\lambda_F$
Parallel ^[94]	$\frac{1}{\lambda_C} = \frac{1-\phi}{\lambda_M} + \frac{\phi}{\lambda_F}$
Maxwell ^[66,93]	$\frac{\lambda_C}{\lambda_M} = 1 + \frac{3\phi}{\frac{\lambda_F+2\lambda_M}{\lambda_F-\lambda_M}-\phi}$
Rayleigh ^[93]	$\frac{\lambda_C}{\lambda_M} = 1 + \frac{3\phi}{(\frac{\lambda_F-2\lambda_M}{\lambda_F-\lambda_M}-\phi+1,569(\frac{\lambda_F-\lambda_M}{3\lambda_F-4\lambda_M})\phi^{\frac{10}{3}}+\dots)}$
Bruggeman ^[110]	$1 - \phi = \frac{\lambda_F-\lambda_C}{\lambda_F-\lambda_M} \left(\frac{\lambda_M}{\lambda_C}\right)^{\frac{1}{3}}$
Lewis-Nielsen ^[81]	$\lambda_C = \lambda_M \frac{1+(A-1)B\phi}{1-\sigma B\phi}$ mit $\sigma = 1 + \frac{(1-\phi_{max})\phi}{\phi_{max}^2}$, $B = \frac{\frac{\lambda_F}{\lambda_M}-1}{\frac{\lambda_F}{\lambda_M}+A-1}$

λ_M und der Füllstoffwärmeleitfähigkeit λ_F sind das serielle und das parallele Modell. Die Herleitung erfolgt analog der Berechnung von seriell und parallel geschalteten elektrischen bzw. thermischen Widerständen. Das Maxwell-Modell betrachtet sphärische Füllstoffe eingebettet in einer kontinuierlichen Matrix ohne Berücksichtigung von Wechselwirkungen zwischen den Partikeln. Auch das Rayleigh-Modell beschreibt sphärische Füllstoffe in einer kontinuierlichen Matrix. Im Gegensatz zum Maxwell-Modell werden hier Partikelwechselwirkungen durch die kubische Anordnung der Partikel in der Matrix berücksichtigt. Wechselwirkungen durch einen direkten Kontakt der Füllstoffe werden außer Acht gelassen. Erstmals konnte mit Hilfe des Rayleigh Modells auch die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit für Füllstoffe in Form von parallel angeordneten Fasern, statt sphärischer Partikel, berechnet werden. Wie auch die bisher genannten Modelle liefert jedoch auch das Rayleigh Modell keine realistischen Werte für Materialien mit einem hohen Füllstoffgehalt.^[93] Das Bruggeman-Modell betrachtet die Phasen einer Suspension als regellos angeordnete Elemente kleiner Dimensionen. Er nimmt dabei an, dass um unterschiedliche Elemente gleicher Art, Elemente aller weiteren Typen sämtlich verteilt sind. Auf Basis des Maxwell-Modells berechnet er so die Wärmeleitfähigkeit eines Partikels und baut das System ausgehend davon inkrementell auf.^[14,91,93] Das Lewis-Nielsen-Modell ist eine

Erweiterung des Halpin-Tsai Modells, welches im Wesentlichen der Modellierung des Elastizitätsmoduls von verstärkten Polymeren dient.^[122] Das Lewis-Nielsen-Modell ist eines der wenigen Modelle, welches neben dem Effekt der Partikelform A auch die maximal mögliche Packungsdichte ϕ_{max} aufgrund der Partikelgrößenverteilung im System berücksichtigt. A kann für diverse Geometrien aus Tabellen in der Literatur entnommen werden, während ϕ_{max} aus der Partikelgrößenverteilung ermittelt werden kann.

3.4 Rheologie gefüllter Systeme

Die Rheologie beschreibt im Allgemeinen das Deformationsverhalten und das Fließverhalten eines Werkstoffs hinsichtlich des äußeren Einwirkens einer Deformation bzw. Scherung^[6]. Sie wird durch Faktoren wie zum Beispiel der Scherrate bzw. der Schubspannung, dem Ausmaß der Scherbelastung, der Belastungsdauer und der Temperatur beeinflusst. In gefüllten Systemen ist das rheologische Verhalten meist noch komplexer, da hier weitere Faktoren das Fließverhalten beeinflussen. Hier spielt der Füllstoffanteil, die Füllstoffverteilung als auch die Füllstoffgeometrie und die Wechselwirkung zwischen den Füllstoffen eine große Rolle^[74]. Das Fließverhalten kann durch Variation der Faktoren somit gezielt modifiziert und für spezifische Prozesse angepasst werden.

3.4.1 Rheologische Größen

Befindet sich eine Substanz zwischen zwei Platten der Fläche A und wird dabei eine der beiden Platten bewegt, so beginnt das Material aufgrund der Schereinwirkung mit einer Geschwindigkeit v zu fließen, siehe Abbildung 3.9.

Die Geschwindigkeit wird dabei von der Deformationsrate bzw. Scherrate $\dot{\gamma}$ beeinflusst. Die Definition der Scherrate, wobei Randeffekte vernachlässigt werden, ergibt sich aus Gleichung 3.9, mit der Materialschichtdicke bzw. dem Abstand der Platten h :

$$\dot{\gamma} = \frac{h}{v} \quad (3.9)$$

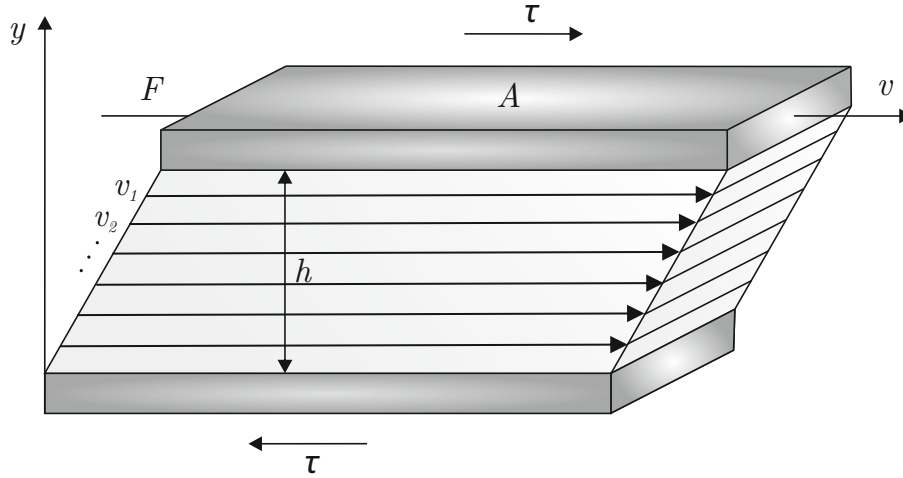


Abbildung 3.9 – Scherversuch.

Die durch die Kraft im Material entstehende Spannung wird als Schubspannung τ bezeichnet. Die Schubspannung lässt sich nach Gleichung 3.10 als Verhältnis der Kraft F zur Fläche A ermitteln:

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (3.10)$$

Als dritte entscheidende rheologische Größe sei hier die Viskosität genannt. Bei der Viskosität wird zwischen der dynamischen Viskosität η , auch Scherviskosität genannt, und der kinematischen Viskosität ν unterschieden. Die dynamische Viskosität wird im Folgenden nur als Viskosität bezeichnet. Die Viskosität gibt den Widerstand eines Materials gegen das Einwirken einer Schubspannung aufgrund seiner inneren Reibung an^[7]. Sie kann daher ebenso als Zähigkeit eines Materials gesehen werden. Je höher die Viskosität einer Substanz, umso höher seine Zähigkeit und im Umkehrschluss desto geringer seine Fähigkeit zu fließen. Der inverse Wert der Viskosität wird als Fluidität Φ einer Substanz bezeichnet. Daher gilt nach Gleichung 3.11:

$$\Phi = \frac{1}{\eta} \quad (3.11)$$

Legt man eine Schubspannung τ an, resultiert daraus eine Scherrate $\dot{\gamma}$, die proportional zu τ ist. Die Viskosität η stellt dabei den Proportionalitätsfaktor zwischen den genannten Größen dar. Nach η aufgelöst erhält man somit gemäß Gleichung 3.12 das Verhältnis zwischen der Schubspannung τ und der Scherrate $\dot{\gamma}$ ^[70]:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (3.12)$$

Gibt man die Viskosität im Verhältnis zur Dichte ρ eines Materials an, so erhält man nach Gleichung 3.13 die kinematische Viskosität:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (3.13)$$

3.4.2 Fließverhalten

Eine Flüssigkeit wird als idealviskose bzw. Newton'sche Flüssigkeit bezeichnet, wenn ihre Viskosität konstant und die Schubspannung linear über den gesamten Scherratenbereich verläuft, siehe Abbildung 3.10. Dies bedeutet im Umkehrschluss, dass die Viskosität unabhängig von der Scherbelastung ist.

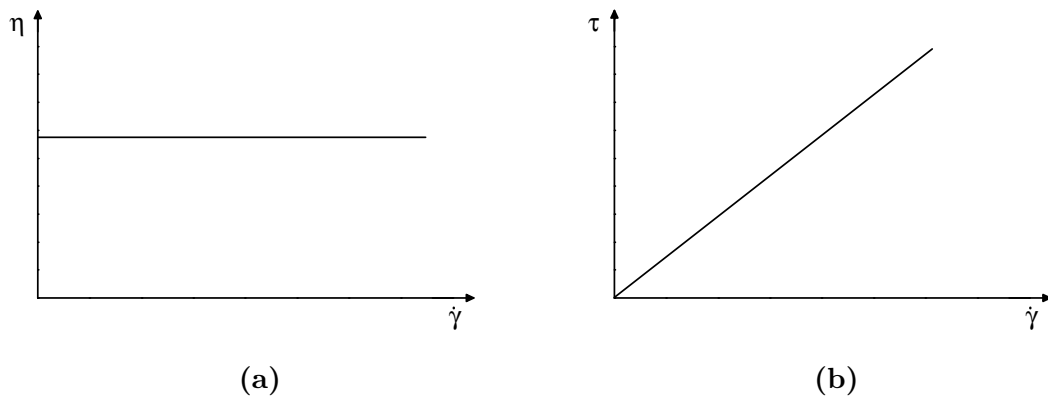


Abbildung 3.10 – (a) Viskosität und (b) Schubspannung in Abhängigkeit von der Scherrate für Newton'sche Flüssigkeiten.

Beschrieben werden diese Flüssigkeiten, unter welche auch Silikonöle fallen, mit Hilfe des Newton'schen Gesetzes nach Gleichung 3.12 bzw. Gleichung 3.14:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (3.14)$$

Flüssigkeiten bei welchen die Viskosität abhängig von der Scherbelastung ist, bezeichnet man je nach Fließverhalten als scherverdickende, *shear-thickening*, bzw. scherverdünnende, *shear-thinning*, Flüssigkeiten.^[70] Scherverdickende Substanzen weisen die Eigenschaft auf, dass die Viskosität mit steigender Scherbelastung zunimmt.

Dies ist oftmals mit Problemen im Verarbeitungsprozess verbunden und daher selten erwünscht. Scherverdünnende Substanzen bieten beispielsweise in Dispens- oder Spritzgussprozessen den Vorteil, dass das Material hinsichtlich der in der Düse wirkenden Scherkräfte eine geringere Viskosität aufweist und den Einspritzvorgang somit erleichtert.

3.4.3 Einflüsse auf das rheologische Verhalten

Es gibt eine Vielzahl von Faktoren, welche die Rheologie gefüllter Systeme beeinflussen. Dies bietet den Vorteil, dass Viskosität und Fließverhalten somit für entsprechende Verarbeitungsbedingungen modifiziert werden können. Dies macht jedoch gleichzeitig die Beschreibung dieser Materialien sehr komplex. Einen großen Einfluss auf die Rheologie hat der Füllstoffgehalt. Bei bereits hohen Füllstoffanteilen verursacht eine weitere Erhöhung des Füllstoffgehalts einen großen Anstieg der Viskosität. Die Annäherung der Partikel und die Ausbildung von lokalen Strukturen verringern die Mobilität der Matrix und erhöhen somit die Viskosität der Suspension.^[8] Neben dem Füllstoffgehalt wird das rheologische Verhalten durch die Wahl der Füllstoffform beeinflusst. Während sphärische Kugeln aneinander vorbeigleiten können, besteht bei Füllstoffen in Form von Flakes die Möglichkeit einer Verkantung, was eine Erhöhung der Viskosität verursacht^[109]. Darüber hinaus spielt die Wahl der Füllstoffgröße eine entscheidende Rolle. Kleine Partikel besitzen im Gegensatz zu großen Partikeln eine größere spezifische Oberfläche. Stärkere Wechselwirkungen im System führen daher zu einer höheren Viskosität. Dieser Effekt kann jedoch durch eine geeignete Oberflächenmodifikation der Partikel verringert werden.^[36] Des Weiteren tendieren kleine Partikel aufgrund ihrer großen Oberfläche zur Bildung von Agglomeraten, welche zusätzliche Auswirkungen auf das rheologische Verhalten haben. Neben den intrinsischen Materialeigenschaften wird die Viskosität durch äußere Faktoren beeinflusst. Chu und Halloran untersuchen den Einfluss der Temperatur auf die Viskosität keramischer Suspensionen und stellen eine Verringerung der Viskosität mit steigender Temperatur fest^[18]. Handelt es sich um Nicht-Newton'sche Flüssigkeiten, verursacht eine Deformation bzw. Scherbelastung, wie bereits im vorangehenden Kapitel erwähnt, eine Veränderung des rheologischen Verhaltens. Bei scherverdickenden Substanzen geht man davon aus, dass die Ursache der Viskositätssteigerung das Auftreten von Turbulenzen im Fluid ist. Diese bewirken

eine Bewegung der Partikel nicht nur in Strömungsrichtung, sondern ebenso senkrecht zur Strömung und verändern somit das rheologische Verhalten. Scherverdünnende Eigenschaften lassen sich generell dadurch erklären, dass sich die Mikrostruktur der Suspension und damit die Wechselwirkungen innerhalb des Systems verändern^[50]. Bei Suspensionen mit asphärischen Füllstoffen kann dies durch eine Ausrichtung der Partikel entlang der Strömungsrichtung erklärt werden. Richten sich die Füllstoffe parallel zur Strömung aus, reduziert sich der Strömungswiderstand und somit auch die Viskosität. Handelt es sich um sphärische Partikel, kann das Aufbrechen von Strukturen bzw. Agglomeraten, sowie die Ausbildung von Gleitebenen Ursache einer Viskositätsveränderung sein^[69,74].

3.5 Statistische Grundlagen

Statistische Methoden spielen in den Ingenieurwissenschaften, beispielsweise in der Zuverlässigkeitsbewertung, eine wichtige Rolle. Der Anspruch an Material und Bauteil, über die gesamte Lebensdauer zu funktionieren, ist hinsichtlich der strengen Anforderungen in der Automobilbranche, sehr hoch. Mit Hilfe von Wöhlerkurven kann eine Aussage über die Belastbarkeit eines Bauteils oder Materials getroffen werden. Der Wöhlerversuch wird in der Regel zur Untersuchung der Lebensdauer von Festkörpern, wie zum Beispiel Metallen, unter einer großen Zahl von Belastungszyklen eingesetzt. Von einem Wöhlerversuch ist die Rede, wenn sich das Lastniveau über die Dauer des Versuchs nicht verändert^[95]. Bei den Lasten kann es sich unter anderem um Spannungsamplituden, Kräfte, Drücke oder Dehnamplituden handeln^[76]. Für jedes Lastniveau wird im Versuch die Schwingungszahl bis zum Ausfall der Probe ermittelt und im sogenannten Wöhlerdiagramm doppeltlogarithmisch dargestellt, siehe Abbildung 3.11.

Die Wöhlerlinie lässt sich in die Bereiche Kurzzeitfestigkeit (I), Zeitfestigkeit (II) und Langzeitfestigkeit (III) unterteilen. Die Kurzzeitfestigkeit beschreibt den Bereich, in welchem eine Schädigung bzw. ein Ausfall des Bauteils bereits nach kurzer Zeit eintritt. Im Zeitfestigkeitsbereich nimmt die Lebensdauer mit sinkender Bauteilbelastung zu, während im Bereich der Langzeitfestigkeit auch nach einer hohen Zahl an Lastwechseln kein Bauteilausfall eintritt.^[10] Die Wöhlerlinie gibt die Anzahl

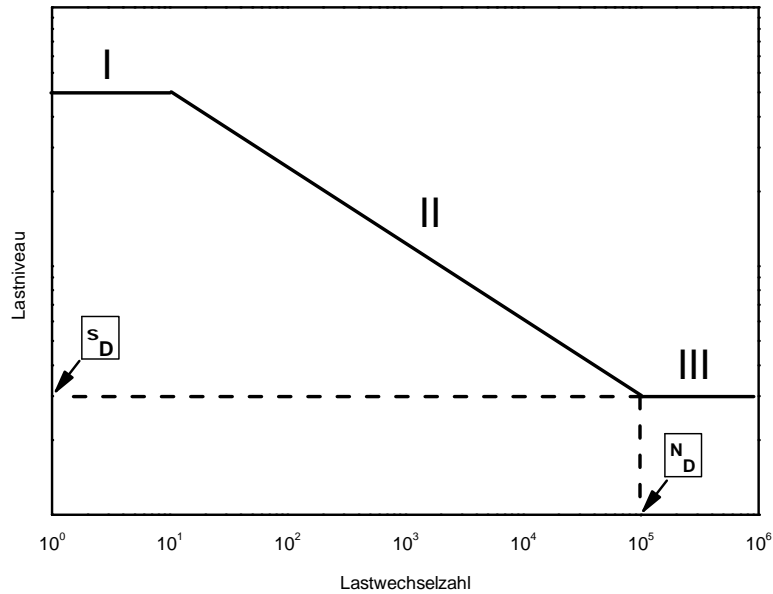


Abbildung 3.11 – Wöhlerdiagramm.

der Lastwechsel bis zu einem definierten Ausfallkriterium an. Nach Palmgren-Miner gilt im Zeitfestigkeitsbereich nach Gleichung 3.15^[45]:

$$N = N_D \left(\frac{\sigma}{\sigma_D} \right)^{-k} \quad (3.15)$$

Dabei steht N für die Anzahl der Lastwechsel, N_D für die Anzahl der Lastwechsel ab welcher der Dauerfestigkeitsbereich beginnt, σ für das Lastniveau, σ_D für das Lastniveau im Dauerfestigkeitsbereich und k für eine stoffspezifische Wöhlerkonstante. Für bestimmte Lasthorizonte lässt sich somit eine Lebenserwartung ableiten. Jedoch erhält man mit der Wöhlerlinie selbst keine Information darüber, wie viele Bauteile prozentual bei einem bestimmten Lasthorizont ausfallen. Die statistische Auswertung bzw. Bestimmung der Wöhlerlinie im Zeitfestigkeitsbereich kann daher auf unterschiedliche Arten erfolgen. Zwei häufig angewandte Methoden sind das Perlenschnurverfahren und das Horizontenverfahren. Liegen im Zeitfestigkeitsbereich zum Beispiel für zwei Lasthorizonte mehrere Datenwerte je Horizont vor, so kann die Auswertung nach dem Horizontenverfahren erfolgen. Hier wird im Gegensatz zum Perlenschnurverfahren für jeden einzelnen Lasthorizont die logarithmische Standardabweichung ermittelt. Die Auswertung mit Hilfe des Perlenschnurverfahrens kann mit

der Annahme, dass die Steigungen im Wahrscheinlichkeitsnetz für unterschiedliche Lasthorizonte gleich sind, angewendet werden, wenn die jeweilige Schwingspielzahl für einzelne unterschiedliche Lasthorizonte vorliegt. In diesem Fall ist es im Gegensatz zum Horizontenverfahren nicht möglich für jeden Lasthorizont eine lineare Regression durchzuführen. Daher werden die Punkte entlang der Regressionsgeraden auf einen beliebigen Lasthorizont im Bereich der Zeitfestigkeit verschoben, siehe Abbildung 3.12, und anschließend die logarithmische Standardabweichung mit Hilfe der Weibullanalyse ermittelt^[76].

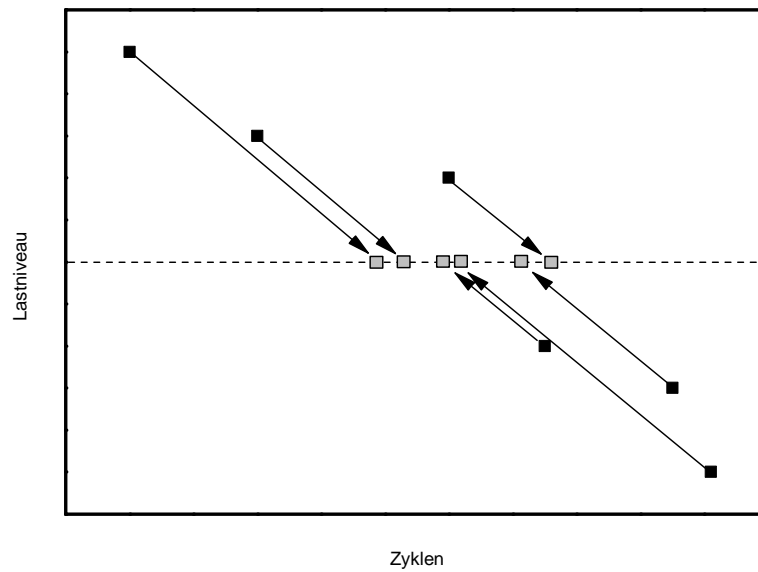


Abbildung 3.12 – Verschiebung nach dem Perlenschnurverfahren.

Die durch die Verschiebung ermittelten Werte, werden für die Weibull-Auswertung aufsteigend sortiert. Die Versagenswahrscheinlichkeit lässt sich mit der Näherungsformel nach Gleichung 3.16 bestimmen^[11].

$$P_f = \frac{i - 0,3}{n + 0,4} \quad (3.16)$$

Dabei steht n für die Anzahl der durchgeführten Versuche und i für die Ordnungszahl des einzelnen Versuchs. Für die Bestimmung der Weibull-Parameter wird die Weibull-Gerade mit Hilfe von Gleichung 3.17 und Gleichung 3.18 erstellt und die Regressionsparameter berechnet^[75].

$$x = \ln(n) \tag{3.17}$$

$$y = \ln[\ln(\frac{1}{1 - P_f})] \tag{3.18}$$

Somit lässt sich die Wöhlerlinie für unterschiedliche Ausfallwahrscheinlichkeiten abbilden.

4 Hypothesen für die Degradation der Wärmeleitfähigkeit in Wärmeleitpasten

In diesem Kapitel werden mögliche physikalische und chemische Alterungsvorgänge aufgrund von äußeren mechanischen und thermischen Alterungsursachen und deren Einfluss auf Wärmeleitpasten diskutiert. Einige dieser Hypothesen sollen im Laufe der Arbeit durch systematische Untersuchung validiert werden.

4.1 Mechanische Ursachen

Wärmeleitmaterialien sind angesichts unterschiedlicher Wärmeausdehnungskoeffizienten der Fügepartner einer mechanischen Belastung ausgesetzt. Ohne dem simultanen Einwirken hoher Temperaturen können chemische Alterungsvorgänge hierbei ausgeschlossen werden. Vielmehr ist mit einer Veränderung der messbaren physikalischen Eigenschaften, sowie der inneren Struktur zu rechnen. Ausgehend von einem homogenen Material, siehe Abbildung 4.1a, sind folgende Alterungsmechanismen möglich:

- Mechanische Bewegungen können bei Systemen mit mobilen Füllstoffen zu einer Entmischung führen. Dabei kommt es zu einer Trennung der einzelnen Phasen, siehe Abbildung 4.1b.
- Neben einer Entmischung können auch innerhalb des Materials Agglomerationen, eine Ansammlung bzw. Anhäufung der Füllstoffe, auftreten, siehe Abbildung 4.1c. Beide Effekte würden hinsichtlich der Ausbildung partikelarmer und partikelreicher Phasen zu einer Zerstörung des Wärmeleitpfades beitragen und somit eine Verringerung der Wärmeleitfähigkeit verursachen.
- Des Weiteren sei hier der Einfluss von Lufteinschlüssen, innerhalb der Matrix bzw. als weitere Grenzschicht zwischen Füllstoff und Matrix genannt. Luft als schlechter Wärmeleiter würde so das Wärmeleitmaterial verdrängen und dadurch die Wärmeleitfähigkeit reduzieren, siehe Abbildung 4.1d.
- Eine Kombination dieser Degradationsmechanismen kann nicht ausgeschlossen werden.

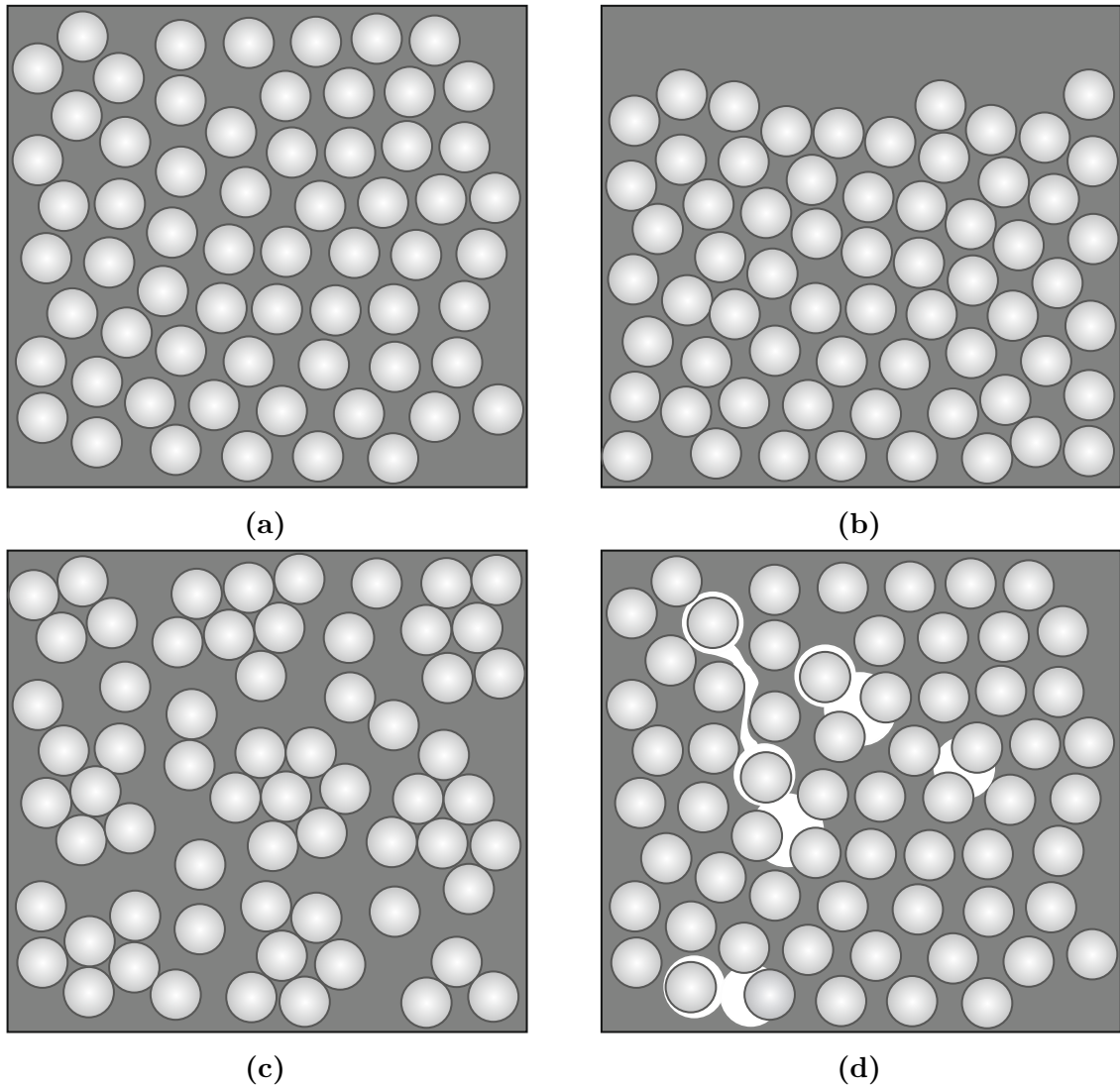


Abbildung 4.1 – Alterungshypothesen bei mechanischen Einflüssen. (a) Homogenes Material, (b) Entmischung, (c), Agglomerationen, (d) Lufteinschlüsse.

Aufgrund der hohen Härte und den guten Verschleißeigenschaften ist für den Füllstoff selbst keine Veränderung bei mechanischer Belastung zu erwarten. Auch Kettenbrüche im Polymer und Migrationen niedermolekularer Verbindungen an die Oberfläche durch mechanische Bewegungen werden ausgeschlossen.

4.2 Thermische Ursachen

Neben den mechanischen Aspekten spielt der Einfluss der Temperatur bei der Materialdegradation eine große Rolle. Bei den hier eingesetzten Materialien handelt es sich, wie bereits erwähnt, um Wärmeleitpasten auf PDMS-Basis. Diese sind in der Regel bis zu einer Temperatur von 150°C stabil^[22]. Temperaturen über 180°C führen bereits zu Brüchen der Siloxanketten unter Bildung zyklischer Oligomere, siehe Abbildung 4.2.^[3,20] Neben dem thermischen Abbau können chemische Alterungsvorgänge oxidativ bzw. thermooxidativ ausgelöst werden und eine Zyklisierung der Polymermatrix verursachen.^[1]

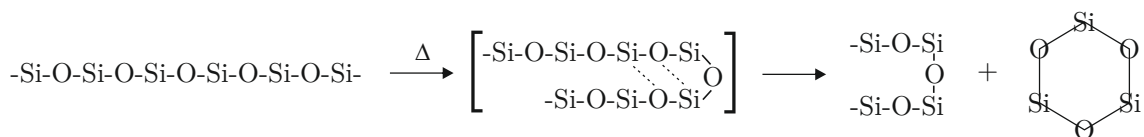


Abbildung 4.2 – Thermische Degradation von Siloxanen.

Die Bildung niedermolekularer Polymernetzwerke führt zu einer Versprödung, dem sogenannten Dry Out, des Materials, was sich auf das Langzeitverhalten und die Wärmeleitfähigkeit auswirken kann^[20]. Ob solch eine Versprödung bereits beim Einsatz geringerer Temperaturen über einen längeren Zeitraum auftritt, soll hier ebenso untersucht werden. Betrachtet man das Verhalten der Viskosität bei erhöhter Temperatur, so ist generell zu erwarten, dass diese mit steigender Temperatur abnimmt^[77]. Eine Viskositätsabnahme führt einerseits zu einer Abnahme der Fluidreibungskraft bzw. der inneren Reibung und damit zu einer verbesserten Beweglichkeit der Partikel. Das Gesamtsystem könnte somit besser auf mechanische Einflüsse reagieren und Separationseffekte bzw. Agglomerationen vermindert auftreten. Andererseits lässt sich die Hypothese aufstellen, dass eine Verringerung der Viskosität zu einem frühzeitigem Auftreten von Pump-Out führt. Pump-Out ist ein bekannter Fehlermechanismus bei Wärmeleitpasten und beschreibt den Effekt, dass bei Anwesenheit thermischer und

mechanischer Bewegungen Matrixmaterial herausgepumpt wird und Fehlstellen in der Verbindung hinterlässt.^[79]

Die Wärmeleitfähigkeit von Aluminiumoxid liegt bei Raumtemperatur bei über $30\text{W/m}\cdot\text{K}$. Mit steigenden Temperaturen sinkt diese und erreicht ihr Minimum bei etwa $5\text{W/m}\cdot\text{K}$ bei Temperaturen von 1000°C .^[100] In einem Bereich von 25°C bis 150°C fällt die Wärmeleitfähigkeit um etwa $3\text{W/m}\cdot\text{K}$. Die Wärmeleitfähigkeit des Wärmeleitmaterials wird im Allgemeinen von der Wärmeleitfähigkeit des reinen Füllstoffs beeinflusst. Dennoch liegt die Wärmeleitfähigkeit des Matrix-Füllstoff-Systems mit etwa $4\text{W/m}\cdot\text{K}$ weit unter dem des reinen Füllstoffs.^[112]

Daher wird die Gesamtwärmeleitfähigkeit des Systems durch andere Aspekte stärker beeinflusst, als durch die Veränderung der Füllstoff-Wärmeleitfähigkeit. Dabei kann es sich zum einen um eine Veränderung der Füllstoff-Matrix-Grenzflächenwiderstände handeln. Die Wärmeleitung über die Grenzflächen ist mit der Wahrscheinlichkeit des Phononenübertritts verbunden, welche sich mit dem vermehrten Auftreten von Phononenkollisionen verringern würde. Zum anderen führt der Anstieg der Temperatur zu einer Verringerung der Oberflächenspannung. Dies bedeutet wiederum, dass sich Kapillarkräfte zwischen den Partikeln verringern würden. Als letzter Aspekt sei die Veränderung der Wärmeleitfähigkeit des Polymers genannt. Ändert sich die Wärmeleitfähigkeit der Polymermatrix mit der Temperatur, so würde sich dies Modellen zufolge stark auf die Wärmeleitfähigkeit des Gesamtsystems auswirken.^[112]

5 Prüfmethoden

Im Folgenden werden die in der Arbeit eingesetzten Prüfmethoden vorgestellt. Dabei werden Verfahren, die der Durchführung dynamischer Versuche, als auch Verfahren, die der Materialcharakterisierung vor und nach Lebensdauerversuchen dienen, beschrieben. Auf Grund der Vielfalt der hier verwendeten Methoden, wird auf die Funktionsweise der gängigsten Verfahren nicht im Detail eingegangen.

5.1 Rheologische und thermische Prüfmethoden

5.1.1 Platte-Platte-Rheometrie

Für die Bestimmung des Fließverhaltens wurde ein Rheometer der Firma Anton Paar Modell MCR 302 eingesetzt. Da sich in Vorversuchen gezeigt hat, dass die untersuchte Viskosität mit der Viskosität aus dem Datenblatt gut übereinstimmt, wurde für die Charakterisierung des Fließverhaltens ein Platte-Platte-Messsystem, siehe Abbildung 5.1, mit einem Plattendurchmesser von 25mm und einem Messspalt von 0,4mm für die Wärmeleitpasten bzw. 0,2mm für die Matrixpolymere, gewählt.

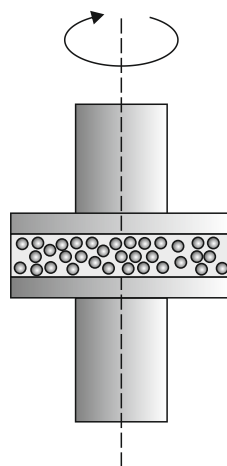


Abbildung 5.1 – Platte-Platte-Messprinzip nach Hochstein und Brummer^[52].

Die Viskositätsmessungen wurden in einem Scherratenbereich von $0,001\text{s}^{-1}$ bis 10s^{-1} mit einer Messpunktdauer von 10s bei einer Proben temperatur zwischen 30°C und 150°C durchgeführt. Darüber hinaus erfolgte die Untersuchung des temperaturabhängigen Fließverhaltens der Wärmeleitmaterialien in einem Temperaturbereich von 30°C bis 150°C bei einer Scherrate von $0,1\text{s}^{-1}$.

5.1.2 Gekoppelte Thermogravimetrie (TG) und dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Sauerstoff aus der Atmosphäre ist oftmals der Grund für die Alterung von Polymeren^[27]. Daher wurde der thermooxidative Abbau der Wärmeleitpasten mittels eines STA-FTIR-Kopplungssystems 449 F3 Jupiter[®] untersucht, wobei STA für den Begriff simultanthermische Analyse steht. Dabei wurde die Oxidation Onset Temperature (OOT)-Methode eingesetzt. Die Probe wird mit einer konstanten Heizrate erwärmt und die Temperatur, bei welcher eine exotherme Reaktion bzw. Oxidation eintritt, ermittelt.^[27] Masseänderungen werden mit Hilfe der Thermogravimetrie und thermische Effekte mittels der dynamischen Differenzkalorimetrie simultan aufgezeichnet. Im Vorfeld konnten folgende Erkenntnisse aus Vorversuchen gewonnen werden: Die verwendeten Al-Tiegel verformen sich bei der Messung und erweisen sich somit als ungeeignet, weshalb Keramik-Tiegel eingesetzt werden. Die zunächst als Spülgas verwendete synthetische Luft (20% Sauerstoff) ließ bei den Proben keine deutlich exothermen Reaktionen entstehen. Dies wurde erst mit der Umstellung auf eine Spülung mit 75% Sauerstoff erreicht. Damit ergeben sich folgende Messparameter:

1. Atmosphäre: Sauerstoff 6ml/min (purge), Stickstoff 20ml/min (protective)
2. Temperaturprogramm: Aufheizen von 30°C bis 700°C mit 10K/min
3. Tiegel: Al_2O_3 -TG / DSC-Tiegel
4. Probenmasse: ca. 18-22mg

5.1.3 Thermische Widerstandsmessung nach ASTM D5470

Die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit ist heutzutage mit Hilfe unterschiedlichster Verfahren möglich. Dabei unterscheidet man zwischen direkten und indirekten Verfahren. Bei den direkten Verfahren wird durch direkte Messung physikalischer

Materialeigenschaften die Wärmeleitfähigkeit bestimmt, während indirekte Verfahren, die Diffusivität und die Wärmeleitfähigkeit mit Hilfe der spezifischen Wärme und der Dichte berechnen^[9]. Die einzelnen Verfahren können wiederum zwischen Messungen im stationären oder im instationären bzw. transienten Zustand unterschieden werden. Bei der stationären Methode befindet sich Probe zum Zeitpunkt der Messung im thermischen Gleichgewicht, während bei der transienten Methode die Messung während des Aufheizens und Abkühlens der Probe erfolgt^[59]. Zu den gängigsten Messmethoden zählen unter anderem die Plattenmethode, die Heißdraht-Methode, die Laser-Flash-Methode und die Messung des thermischen Widerstands^[19]. Diese unterscheiden sich hauptsächlich durch ihre Messtechnik und -zeit sowie die Art der Probe. Das in dieser Arbeit eingesetzte Verfahren beruht auf der thermischen Widerstandsmessung nach der ASTM-Norm D5470. Da für diese Messmethode keine kommerziellen Geräte mit den notwendigen Anforderungen erhältlich sind, wurde hierfür ein Messstand entwickelt. Das Prinzip des Messverfahrens als auch der Aufbau des Messstands soll in den folgenden Kapiteln näher beschrieben werden.

5.1.3.1 Messprinzip und Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit

Die Grundlage der Messmethode ist die Bestimmung der Wärmeleitung zwischen zwei isothermen parallelen Oberflächen. Zwischen den Oberflächen befindet sich die Probe mit homogener Schichtdicke, siehe Abbildung 5.2.

Zwei Messstempel mit bekannter Wärmeleitfähigkeit dienen der Erzeugung eines Wärmeflusses bzw. Temperaturgradienten in der Probe. In den Zylindern befinden sich an definierten Positionen Thermoelemente, die den Temperaturverlauf innerhalb des jeweiligen Zylinders bestimmen. Abbildung 5.3 zeigt den Verlauf der Temperatur in Abhängigkeit von der Position im Stempel. Durch Extrapolation der Geraden bis zur Position Null, kann die Temperatur an den Stirnseiten der Stempel T_{oben} bzw. T_{unten} und somit der Temperaturgradient in der Probe ermittelt werden.

Für den Temperaturgradienten ΔT_{Probe} gilt somit nach Gleichung 5.1:

$$\Delta T_{Probe} = T_{oben} - T_{unten} \quad (5.1)$$

Mit Hilfe von Gleichung 5.2 kann der Wärmefluss \dot{Q} durch die beiden Stempel bestimmt werden.

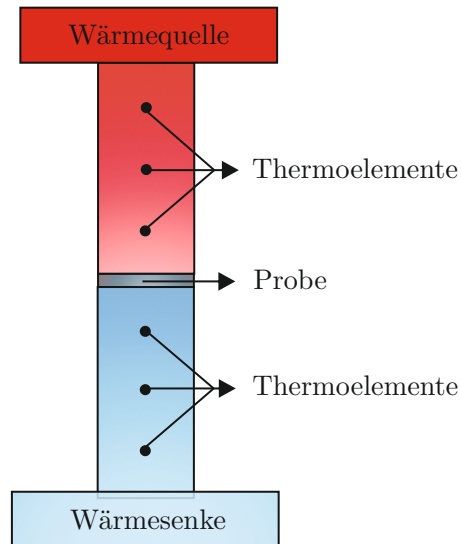


Abbildung 5.2 – Messprinzip nach ASTM D5470.

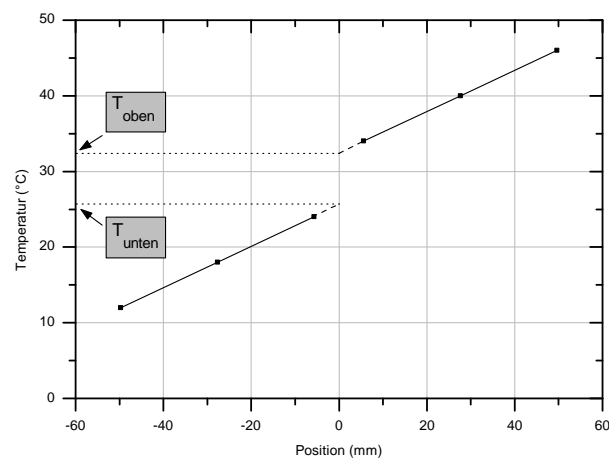


Abbildung 5.3 – Temperaturverlauf in den Messzylindern.

$$\dot{Q} = \lambda_{Stempel} \cdot A \cdot \frac{\Delta T}{\Delta x} \quad (5.2)$$

Dabei steht $\lambda_{Stempel}$ für die Wärmeleitfähigkeit der Stempel, A für die Fläche und ΔT für den Temperaturunterschied im Messzylinder in einem definierten Abstand Δx .

Der effektive Wärmewiderstand der Probe $R_{th,eff}$, der sich aus Übergangswiderständen $R_{th,\ddot{U}}$ und dem Wärmewiderstand der Probe selbst $R_{th,Bulk}$ zusammensetzt, lässt sich mit Hilfe der Messfläche, des Wärmeflusses und der Temperaturdifferenz in der Probe nach Gleichung 5.3 mit \dot{Q}_{MW} als Mittelwert des Wärmeflusses beider Stempel, ermitteln.

$$R_{th,eff} = \frac{A \cdot \Delta T}{\dot{Q}_{MW}} \quad (5.3)$$

Die effektive Wärmeleitfähigkeit λ_{eff} lässt sich anschließend nach Gleichung 5.4 berechnen.

$$\lambda_{eff} = \frac{d}{R_{th,eff}} \quad (5.4)$$

Der effektive Wärmewiderstand setzt sich auf Grund von Oberflächenrauheiten aus drei in Reihe geschalteten Einzelwiderständen nach Gleichung 5.5 zusammen.

$$R_{th,eff} = R_{th,\ddot{U}1} + R_{th,Bulk} + R_{th,\ddot{U}2} \quad (5.5)$$

Mit der Annahme, dass die Übergangswiderstände $R_{th,\ddot{U}1}, \ddot{U}2$ den gleichen Beitrag zu den Grenzflächenwiderständen leisten, folgt Gleichung 5.6.^[2]

$$R_{th,eff} = 2R_{th,\ddot{U}} + R_{th,Bulk} = 2R_{th,\ddot{U}} + \frac{\lambda_{Bulk} \cdot d}{A} \quad (5.6)$$

Diese Messmethode ermöglicht somit neben dem effektiven Wärmewiderstand und der effektiven Wärmeleitfähigkeit, ebenso die Wärmeleitfähigkeit des Bulk-Materials λ_{Bulk} , als auch den thermischen Übergangswiderstand $R_{th,\ddot{U}}$ zu bestimmen.

5.1.3.2 Aufbau des Messstands

Abbildung 5.4 zeigt den für die Arbeit aufgebauten Messstand mit folgenden Komponenten:

1. Hochpräzisionskeil
2. Hochvolt-Piezoaktor
3. Kraftmessdose
4. Optisches Messsystem
5. Messzylinder mit Wärmequelle und Wärmesenke aus Kupferblöcken

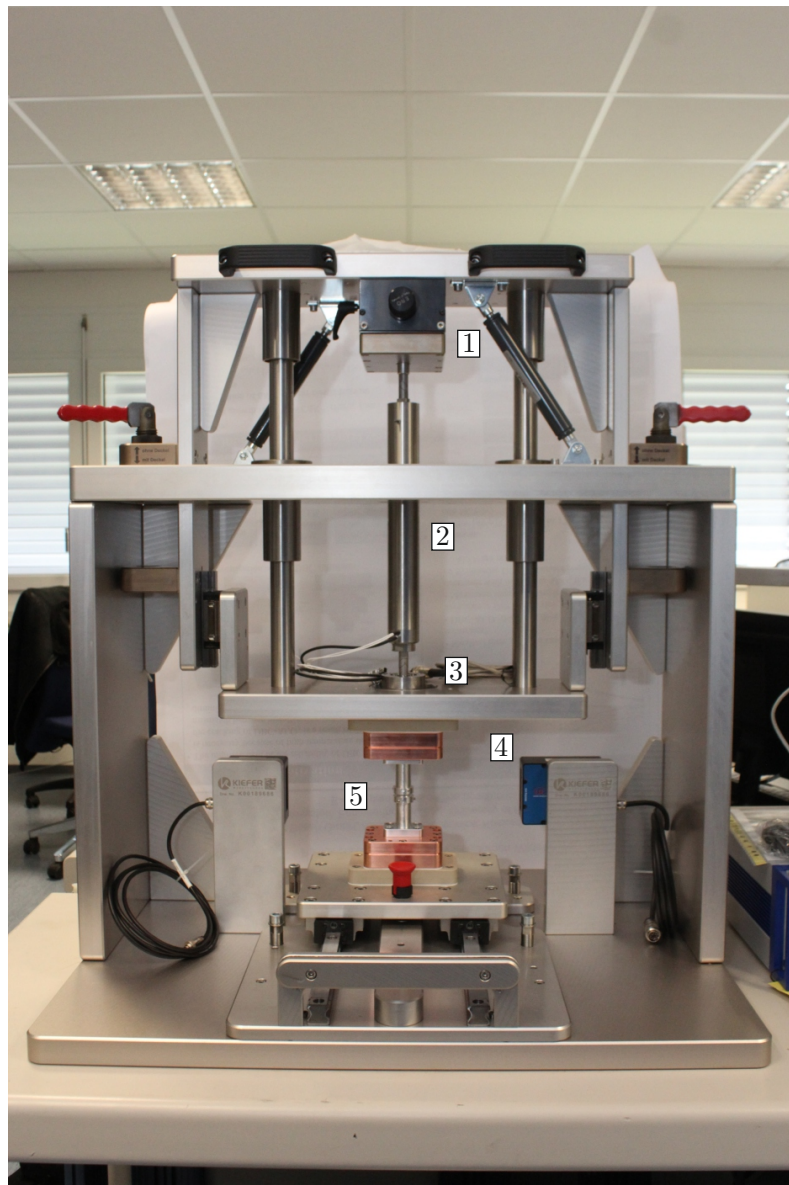


Abbildung 5.4 – Messstand in Anlehnung an ASTM D5470.

Vor dem Beginn einer Messung ist das Einstellen einer definierten Schichtdicke notwendig. Für die Justierung wird hierfür ein Hochpräzisionskeil eingesetzt, mit dessen Hilfe der obere Aufbau des Messstands und damit der obere Messzylinder verfahren werden kann. Für die statischen und dynamischen Messungen wird ein Hochvolt-Piezoaktor der Firma Physik Instrumente GmbH & Co. KG Modell P-225 mit einem Stellweg von 300µm eingesetzt. Dynamische Messungen können mit Hilfe des Piezoaktors durch oszillierende Veränderungen der Schichtdicke realisiert werden. Eine Kraftmessdose des Herstellers Burster GmbH & Co. KG Typ 8524 dient der Kraftaufzeichnung während der Messung. Für die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit aus dem thermischen Widerstand ist nach Gleichung 5.4 die exakte Schichtdicke der Probe heranzuziehen. Hierfür wird ein optisches Messsystem von MICRO-EPSILON GmbH & Co. KG Modell optoCONTROL 2600 mit einer Auflösung von 0,1 µm eingesetzt. Das optische System misst den Abstand zwischen zwei Zylinderstiften nahe der Stempelstirnseiten, siehe Abbildung 5.5.

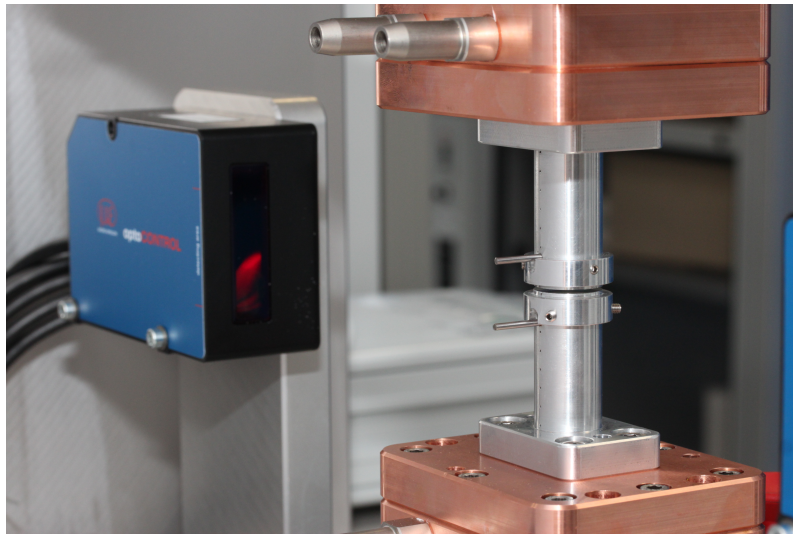


Abbildung 5.5 – Optisches Messsystem und Zylinderstifte zur Bestimmung der Probenschichtdicke.

Die Bestimmung der tatsächlichen Probenschichtdicke d_{Probe} erfolgt aus der Differenz zwischen dem gemessenen Spalt d und dem Nullspalt d_0 nach Gleichung 5.7.

$$d_{Probe} = d - d_0 \quad (5.7)$$

Der Nullspalt wird vor einer Messung definiert und entspricht dem gemessenen Abstand der Zylinderstifte, wenn die Stirnseiten der Messzylinder mit einer definierten Kraft von 50N ohne appliziertem Material zusammengedrückt werden. Der Nullspalt muss für unterschiedliche Temperaturen jeweils neu bestimmt werden, da sich dieser aufgrund der Ausdehnung der Messstempel verändert. Für die Wärmequelle und -senke werden jeweils Kupferblöcke eingesetzt, siehe Abbildung 5.6a. Diese besitzen im Inneren eine Mäanderstruktur und werden unter dem Einsatz von Temperierflüssigkeiten auf definierte Temperaturen gebracht. Jeder Messstempel besitzt sieben drahterodierte Bohrungen, siehe Abbildung 5.6b, in welche Thermoelemente des Typ K eingebracht werden. Mit Hilfe der hohen Anzahl an Thermofühlern ist eine genaue Bestimmung des Temperaturverlaufs und damit eine genaue Bestimmung des Temperaturgradienten in der Probe möglich.

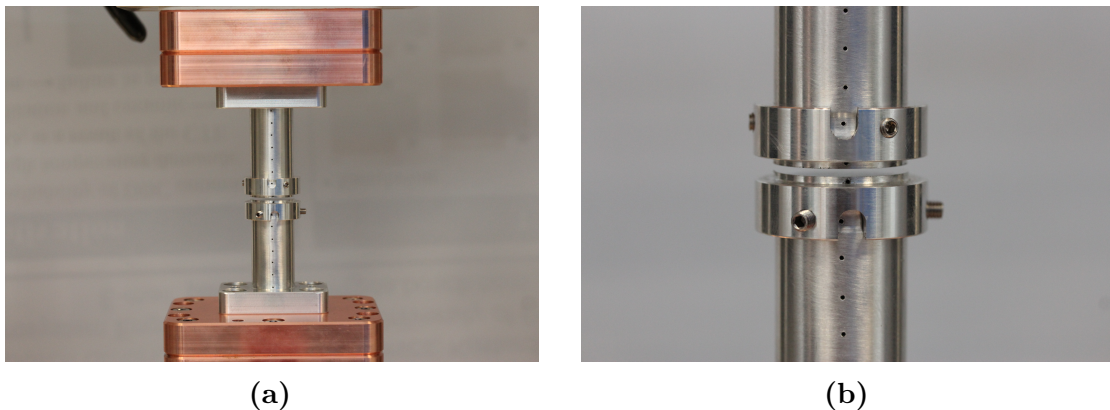


Abbildung 5.6 – (a) Kupferblöcke und Messzylinder, (b) Messzylinder mit Bohrung für die Thermoelemente und Einlege Teile für die zerstörungsfreie Werkstoffprüfung.

Abbildung 5.6b zeigt bereits die Möglichkeit, auf den Messzylindern Einlege Teile anzubringen bzw. aufzuschrauben. Diese wurden für die zerstörungsfreie Werkstoffprüfung entwickelt. Mit Hilfe dieser Einsätze ist es möglich, die Probe nach dem Versuch auszubauen und ihre Struktur in der Computertomographie zu analysieren. Da durch das Einbringen einer weiteren Grenzfläche zwischen Stempeloberfläche und der Innenseite der Kappe der Messwert verfälscht würde, wird die Temperatur in der Kappe nahe der Probe gemessen und für die Ermittlung der Wärmeleitfähigkeit herangezogen. Im Allgemeinen erfolgen die Messungen ohne den Einsatz der Kappen, wenn eine weitere Untersuchung mittels der Computertomographie nicht vorgesehen ist.

5.2 Bildgebende Prüfmethoden

5.2.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Zur Untersuchung der Partikeleigenschaften wurde ein Rasterelektronenmikroskop der Firma Zeiss Modell EVO10 eingesetzt. Das Prinzip eines Rasterelektronenmikroskops beruht dem Namen zufolge darauf, dass ein Elektronenstrahl die Oberfläche einer Probe abtastet. Elektronen treffen auf das Probenmaterial, woraufhin Streuprozesse innerhalb des Materials unter anderem zur Aussendung von Sekundärelektronen führen und somit eine Abbildung der Oberfläche ermöglichen. Daher muss es sich bei dem zu untersuchenden Probenmaterial um eine elektrisch leitfähige Probe handeln. Da in dieser Arbeit elektrisch isolierende Materialien zum Einsatz kommen, werden diese auf Leit-Tabs aufgeklebt und mit Gold beschichtet. Damit kann eine elektrische Aufladung verhindert werden. Der Vorgang dieser Beschichtung wird auch als Sputtern bezeichnet.

5.2.2 Computertomographie (CT)

Für die zerstörungsfreie Prüfung der Pasten nach dynamischer Belastung wurde die Computertomographie eingesetzt. Dabei handelt es sich um ein Gerät des Herstellers GE Sensing & Inspection Technologies Modell Vtomex M 300/180 mit einer NF-Röhre. Die CT-Scanparameter lauten wie folgt:

1. Voxelgröße: 7,5 μ m
2. Spannung: 140kV
3. Röhrenstrom: 210 μ A
4. Belichtungszeit: 800ms

Mit Hilfe der CT wurden zum einen Untersuchungen an Proben mit Hilfe der in Abbildung 5.6b gezeigten Einbauteile nach dem Ausfall in den dynamischen Widerstandsmessungen durchgeführt. Die Lage des CT-Scans kann der Abbildung 5.7 entnommen werden, während Abbildung 5.8 den Versuchsaufbau der computertomographischen Messungen zeigt.

Zum anderen konnten mit Hilfe einer Zug-Druck-Prüfeinrichtung des Herstellers Deben Insitu-CT-Messungen an Referenzproben und ausgelagerten Proben durchgeführt werden. Abbildung 5.9a zeigt den Aufbau der Vorrichtung mit der eingebauten

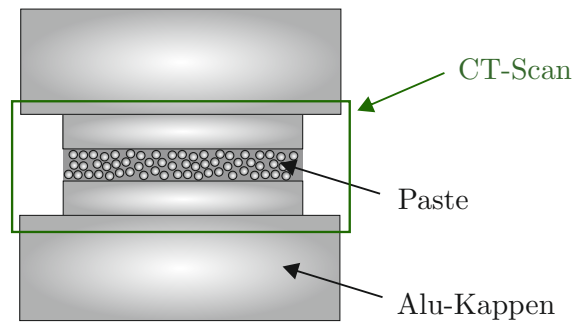
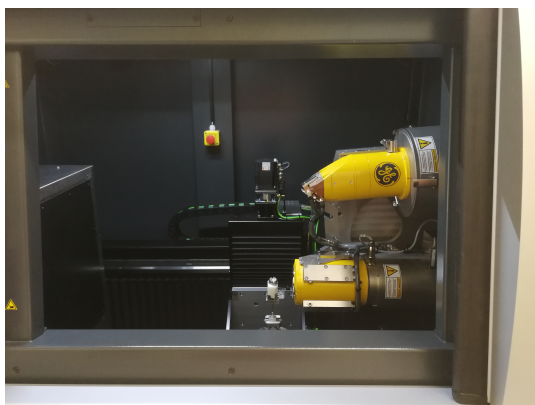
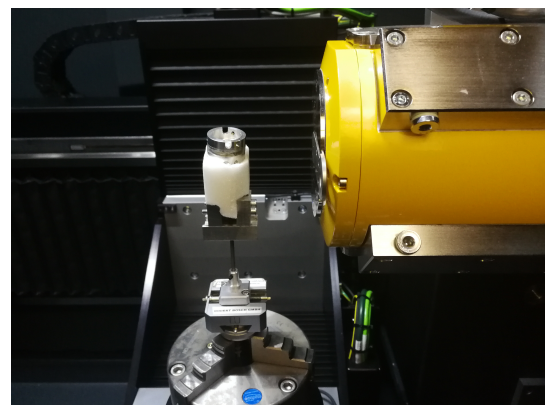


Abbildung 5.7 – Lage des CT-Scans.



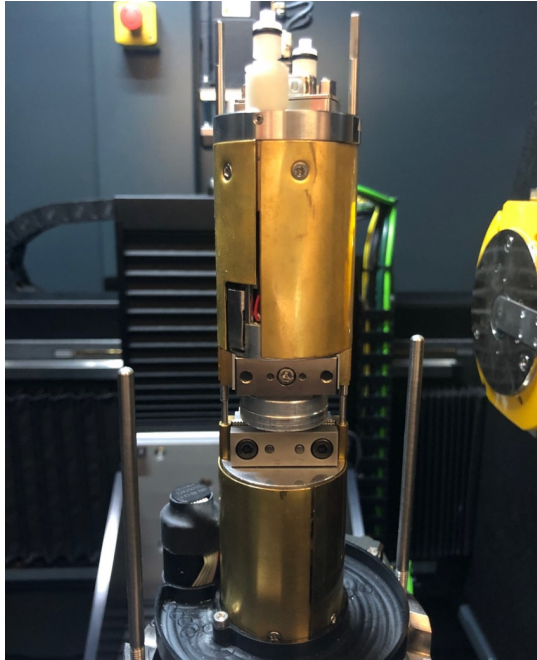
(a)



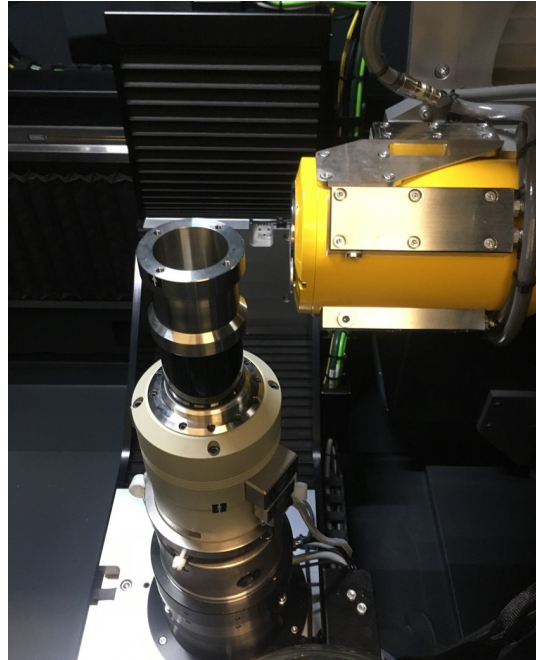
(b)

Abbildung 5.8 – Versuchsaufbau für computertomographische Untersuchungen. (a) CT-Kammer, (b) Detailaufnahme.

Probe zwischen den hierfür entwickelten Aluminium-Zylinder-Platten, während Abbildung 5.9b den Gesamtaufbau der Einrichtung darstellt.



(a)



(b)

Abbildung 5.9 – Versuchsaufbau für computertomographische Insitu-Untersuchungen. (a) Zug-Druck-Prüfeinrichtung mit eingebauter Probe, (b) Insitu-Gesamtaufbau.

5.3 Sonstige Prüfmethoden

5.3.1 Laserdiffraktometrie

Für die Analyse der Partikelgrößen und der Partikelgrößenverteilung wurde ein Laserdiffraktometer von Beckman Coulter Model LS230 verwendet. Bei der Laserdiffraktometrie handelt es sich um ein Prüfverfahren, welches auf dem Prinzip der Lichtbeugung beruht, siehe Abbildung 5.10. Dabei werden Lichtwellen in Abhängigkeit von Partikelform und -größe abgelenkt und unterschiedliche Beugungsbilder mit unterschiedlichen Beugungswinkeln erzeugt. Durch den Wert des Beugungswinkels lassen sich auf Grund der umgekehrt proportionalen Beziehung Rückschlüsse auf die Partikelgröße ziehen.

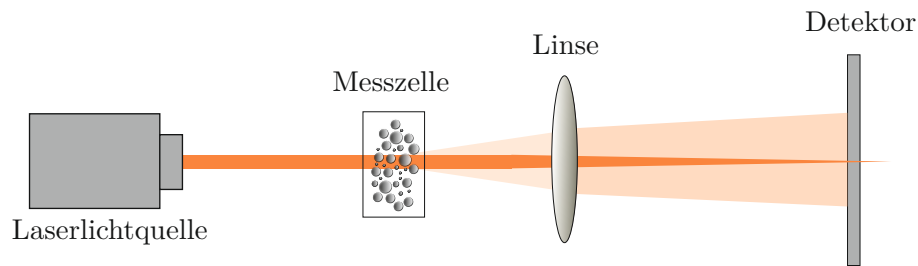


Abbildung 5.10 – Prinzip der Laserdiffraktometrie nach Sympatec^[89].

Die Probenvorbereitung für die Laserdiffraktometrie besteht darin, die zu untersuchende Probe zunächst in Petroleumether zu lösen. Um mögliche Agglomerate zu zerstören, wird die gelöste Probe in einem Becherglas für eine Minute in ein Ultraschallbad gestellt. Um sicher zu gehen, dass keine Agglomerate mehr vorhanden sind, werden drei Tropfen der Dispersion auf einem Glas-Objektträger getrocknet und unter dem Lichtmikroskop untersucht. Sind Agglomerate im Lichtmikroskop erkennbar, erfolgt eine weitere Verdünnung der Suspension mit Petroleumether. Anschließend wird die Probe für eine weitere Minute ins Ultraschallbad gestellt. Eine geringe Menge dieser Dispersion wird daraufhin mit der Messflüssigkeit Isopropanol im Diffraktometer untersucht.

5.3.2 Plattenmethode nach Wilhelmy

Zur Bestimmung der statischen Oberflächenspannung wurde die Wilhelmy-Platten-Methode unter Verwendung des KRÜSS Force-Tensiometers K100 eingesetzt. Die Wilhelmy-Plattenmethode bedient sich eines einfachen Messverfahrens: Eine Platinplatte bekannter Geometrie mit aufgerauter Oberfläche wird mit der Flüssigkeit in Kontakt gebracht. Die Benetzungs- und Kontaktlinie l entspricht dem Umfang der Platte, siehe Abbildung 5.11^[92]. Dabei wird angenommen, dass der Betrag des Randwinkels ϕ auf Grund des Einsatzes einer angerauten Platinplatte 0° beträgt^[63]. Gemessen wird die Kraft F , mit der die Flüssigkeit entlang der Benetzungslinie an der Platte zieht. Diese Kraft ist direkt proportional zur Oberflächenspannung der Flüssigkeit. Mit Hilfe von Gleichung 5.8 kann somit der Betrag der Oberflächenspannung γ ermittelt werden.

$$\cos\phi = \frac{F}{l \cdot \gamma} \quad (5.8)$$

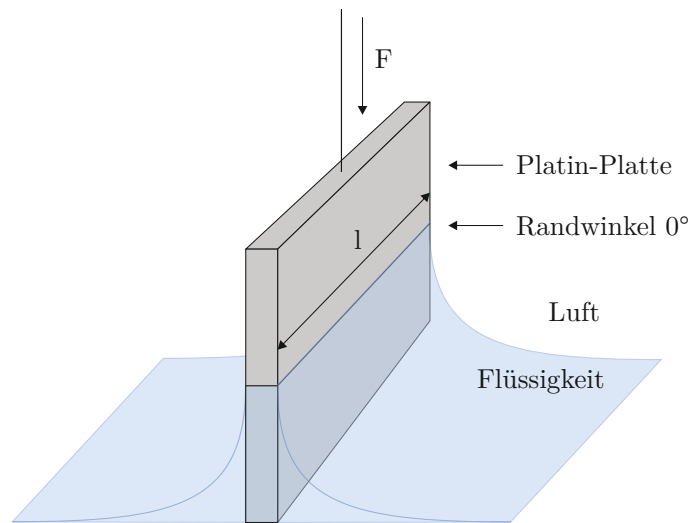


Abbildung 5.11 – Wilhelmy Plattenmethode.

Wegen der geringen verfügbaren Matrixmengen, wurde für die Aufnahme der Flüssigkeit ein Probengefäß mit 0,2 ml Volumen und ein runder Platin-Messkörper verwendet. Abbildung 5.12 zeigt den Versuchsaufbau mit der benetzten runden Platin-Platte.

Kontrollmessungen der Oberflächenspannung von bidestilliertem Wasser, welches bis knapp unter den Rand in das Gefäß gefüllt wurde, belegen die Sauberkeit des Gefäßes. Vor dem Einfüllen der Prüfflüssigkeit in das Gefäß wurde dies an Luft getrocknet und staubfrei gelagert. Die runde Platinplatte wurde jeweils vor der Messung mit Toluol, destilliertem Wasser und Isopropanol gereinigt und anschließend ausgeglüht.

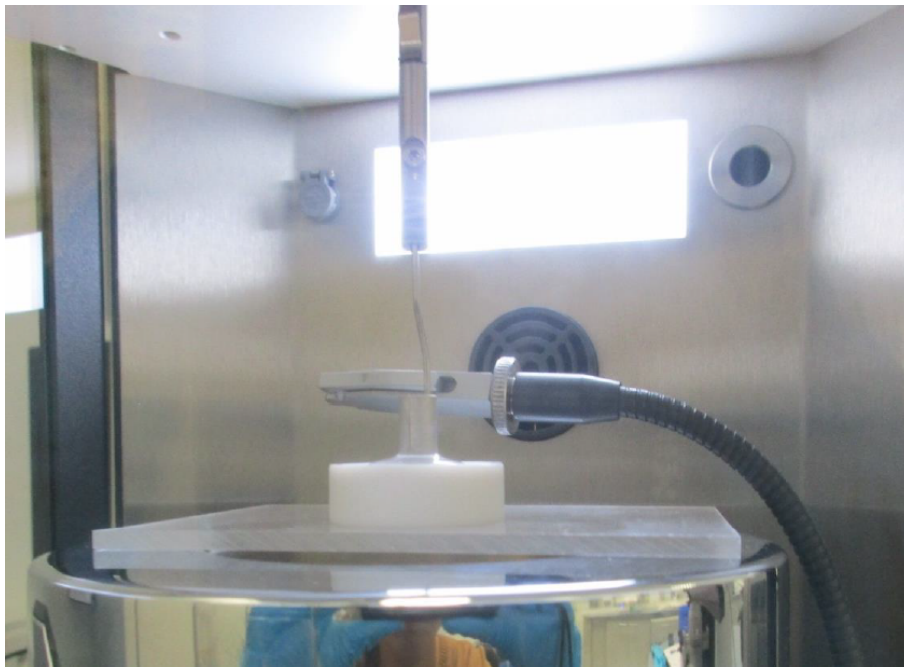


Abbildung 5.12 – Versuchsaufbau nach der Wilhelmy-Plattenmethode.

5.3.3 Optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)

Die Bestimmung des Füllstoffgehaltes erfolgt meist mit Hilfe der Thermogravimetrie. Dabei wird das Bindemittel ausgebrannt und der Füllstoffgehalt über die im Tiegel verbleibende Masse bestimmt.^[28] Silikone bilden bei ihrer Verbrennung jedoch SiO_2 , welches sich als weiße Asche im Tiegel absetzt.^[57] Die Bestimmung des Füllstoffgehaltes ist mittels der TGA somit nicht möglich. Deshalb wurde zur Bestimmung des Füllstoffgehaltes die optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) eingesetzt. Dabei kam das ICP-Spektrometer ICap 6300 (SOP ELA-05) des Herstellers Thermo zum Einsatz. Dieses Messverfahren nutzt die Eigenschaft, dass die Atome eines Elementes eine charakteristische Strahlung aussenden, sobald diese angeregt werden. Die Anregung kann mittels unterschiedlicher Methoden erfolgen. Das ICP-OES-Verfahren nutzt hierfür ein Argon-Gas, welches induktiv durch eine Kupfer- und Teslaspule unter Bildung hochenergetischer Elektronen ionisiert wird. Die fortschreitende Ionisierung führt zur Bildung eines Argon-Plasmas. Diese sogenannte ICP-Entladung besitzt Temperaturen von bis zu 9730°C und kann somit die elementspezifischen Atome anregen.^[16] Die Proben wurden hierfür einge-

wogen und mittels Borat-Schmelzaufschluss in Lösung gebracht. An den Lösungen wurde anschließend eine Dreifachbestimmung durchgeführt. Die Umrechnung der Messergebnisse zur Bestimmung des Füllstoffgehaltes über die Elementanalyse wird in Kapitel 6.1.5 näher erläutert.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Materialcharakterisierung

In dieser Arbeit soll unter anderem die Lebensdauer der Wärmeleitpasten untersucht werden. Es bedarf einer ausführlichen Materialcharakterisierung, um den Einfluss der Werkstoffeigenschaften auf die Lebensdauer zu analysieren. Zur Darstellung von Fehlerbildern und Beschreibung von Fehlermechanismen sollen Methoden wie unter anderem die Computertomographie und die Laserdiffraktometrie beitragen.

6.1.1 Rheologischen Eigenschaften der Polymermatrix

Im ersten Schritt werden die Fließeigenschaften der Matrixpolymere und Wärmeleitpasten untersucht und die materialspezifischen rheologischen Größen ermittelt. Anschließend wird die Langzeitwirkung unterschiedlicher Temperaturen auf die Viskosität betrachtet.

Abbildung 6.1 zeigt die scherratenabhängige Viskosität der Matrixpolymere der Wärmeleitpasten A bis D in einem Bereich von $0,001\text{s}^{-1}$ bis 10s^{-1} .

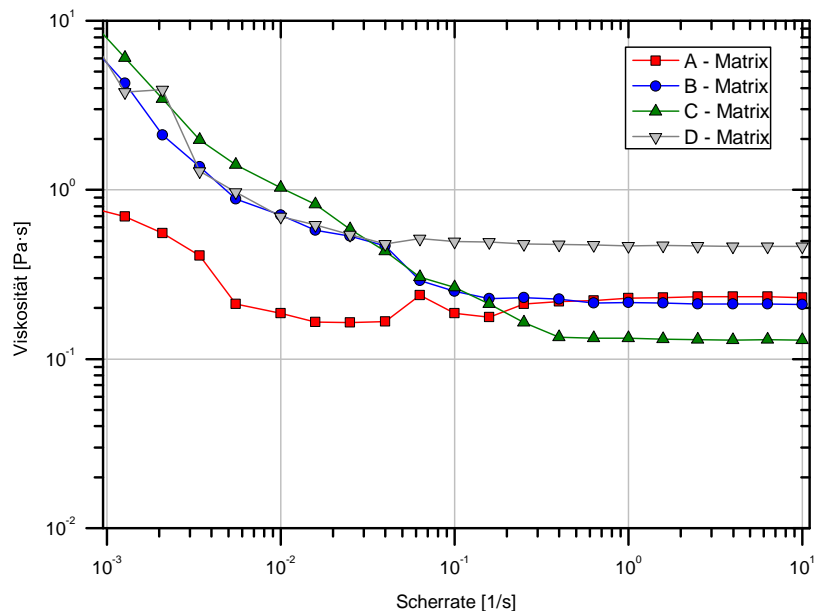


Abbildung 6.1 – Scherratenabhängige Viskosität der Matrixpolymere.

Bis zu einer Scherrate von $0,1\text{s}^{-1}$ ist eine Verringerung der Viskosität zu erkennen. Bei kleinen Scherraten kann die Platte-Platte-Methode Messfehler im Drehmoment und somit in der Viskosität liefern. Dennoch ist im Allgemeinen ein scherraten-unabhängiges und somit Newton'sches Fließverhalten der Matrixpolymere deutlich erkennbar. Matrix A und B weisen mit $0,23\text{Pas}$ und $0,21\text{Pas}$ vergleichbare Viskositätswerte auf, während Matrix C und D Viskositäten von $0,13\text{Pas}$ und $0,46\text{Pas}$ zeigen.

6.1.2 Rheologische Eigenschaften der Wärmeleitpasten

6.1.2.1 Viskosität

Abbildung 6.2 liefert die scherratenabhängige Viskosität der Wärmeleitpasten im Ausgangszustand in einem Bereich von $0,001\text{s}^{-1}$ bis 10s^{-1} .

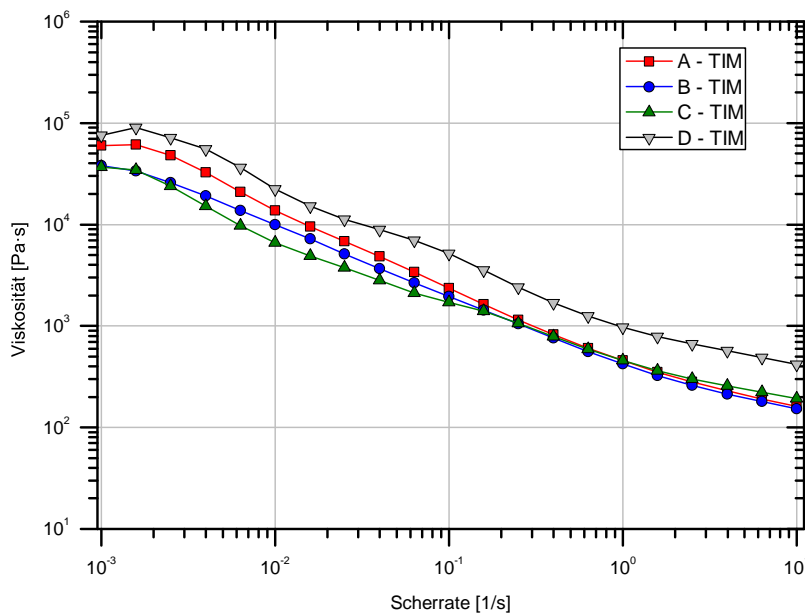


Abbildung 6.2 – Scherratenabhängige Viskosität der Wärmeleitpasten bei 30°C .

Die Viskositäten liegen bei einer Scherrate von 10s^{-1} für Material A und B bei 161Pas bzw. 152Pas . Material C und D weisen Viskositäten von 192Pas und 420Pas auf. Über den gesamten Scherratenbereich ist eine Abhängigkeit der Viskosität erkennbar. Mit steigender Scherrate sinkt die Viskosität. Wie bereits in Kapitel 3.3.2 beschrieben, handelt es sich somit um scherverdünnende Materialien. Die

scherratenabhängige Viskosität wurde darüber hinaus bei 30°C, 90°C und 150°C untersucht. Die Ergebnisse können Abbildung 6.3 entnommen werden.

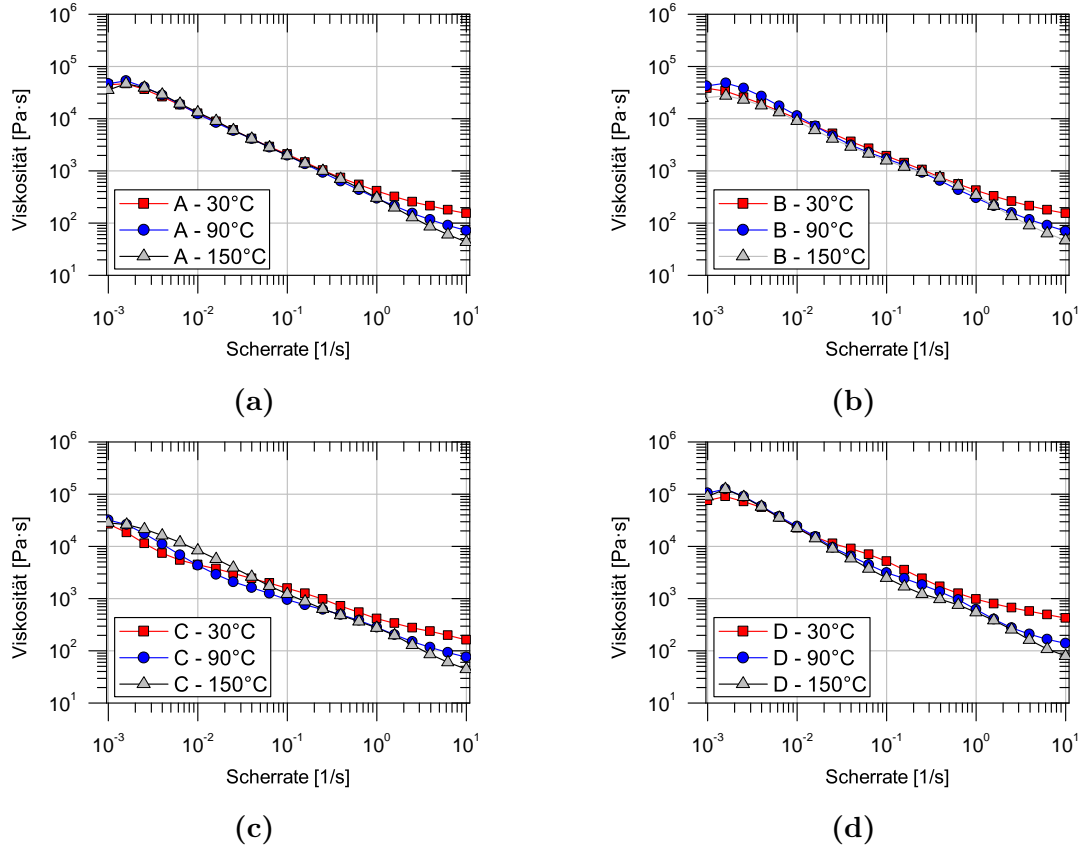


Abbildung 6.3 – Scherratenabhängige Viskosität bei 30°C, 90°C und 150°C.

Die Wärmeleitpasten zeigen keine (Paste A und B) oder eine geringe Temperaturabhängigkeit (Paste C und D) bis zu einer Scherrate von $1s^{-1}$. Erst darüber hinaus ist eine geringe Reduktion der Viskosität mit steigenden Temperaturen erkennbar. Silikone zeichnen sich im Allgemeinen durch eine geringe Temperaturabhängigkeit der Viskosität aus.^[30] Dieses Verhalten spiegelt sich ebenso in der Messung der Viskosität in einem Temperaturbereich von 25°C bis 150°C bei einer Scherrate von $0,1s^{-1}$ wieder, siehe Abbildung 6.4. Während die Materialien A und B in einem Temperaturbereich von 30°C bis 150°C keine Änderung in der Viskosität aufweisen, ist eine geringe Viskositätsabnahme in der Paste C, von 1820Pas auf 1520Pas, und D, von 4210Pas auf 3220Pas, erkennbar.

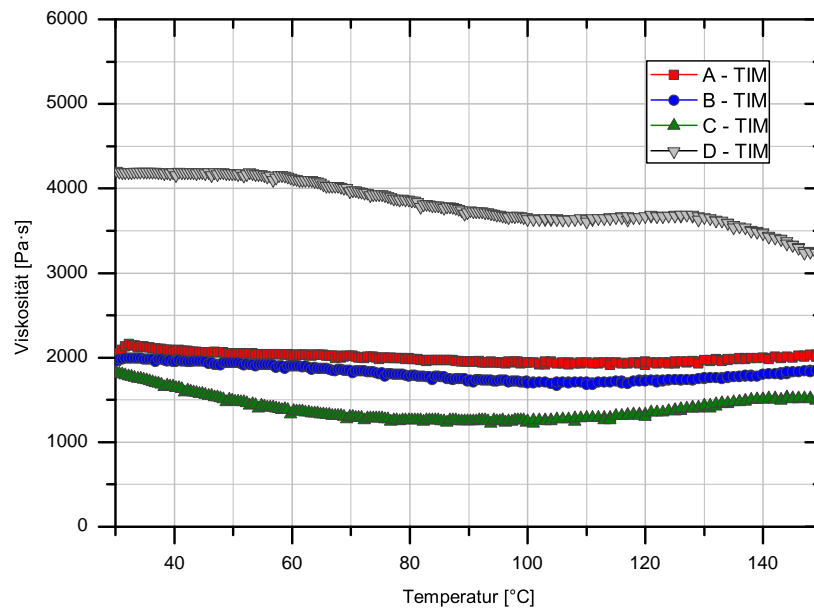


Abbildung 6.4 – Viskosität der Wärmeleitpasten in Abhängigkeit von der Temperatur bei $0,1\text{s}^{-1}$.

Die Änderung der Viskosität ist hier jedoch weit geringer als durch Variation der Scherrate.

6.1.2.2 Fließgrenze

Die Fließgrenze der Wärmeleitpasten kann mittels der Tangentenmethode bei logarithmischer Auftragung der Scherdeformation gegenüber der Schubspannung ermittelt werden. Bei geringen Schubspannungswerten bis etwa 30Pa , zeigen die Messkurven einen linearen Verlauf, siehe Abbildung 6.5. Als Fließgrenze wird der Schubspannungswert herangezogen, bei welchem kein linear-elastisches Verhalten mehr vorliegt und die Kurve somit von der Tangente abweicht.^[70] Für die Fließgrenze ergeben sich nach der Tangentenmethode die Werte aus Tabelle 6.1.

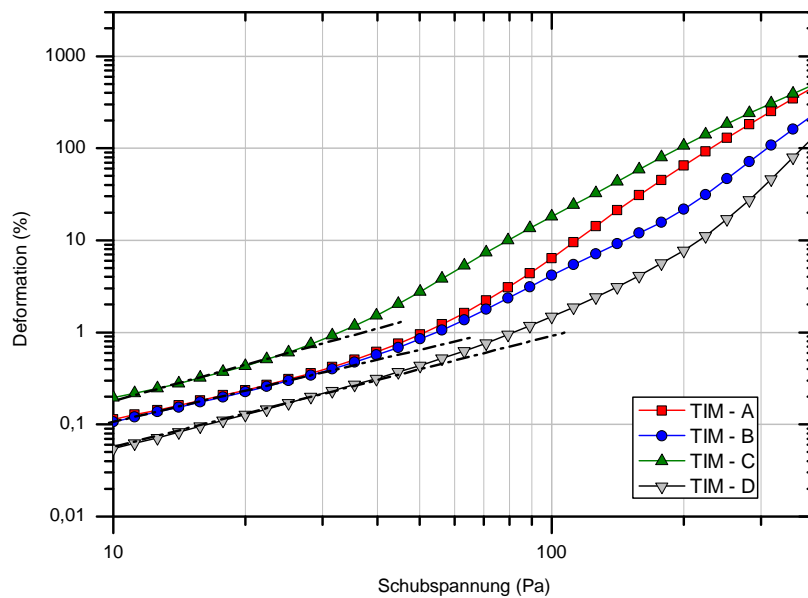


Abbildung 6.5 – Scherdeformation in Abhängigkeit von der Schubspannung zur Ermittlung der Fließgrenze durch die Tangentenmethode (gestrichelte Linien).

Tabelle 6.1 – Fließgrenze der Wärmeleitpasten durch Tangentenbestimmung.

Material	Fließgrenze τ_y [Pa]
A	44,7
B	44,7
C	31,6
D	70,8

6.1.2.3 Relaxationszeit

Wird ein Material deformiert, so treten sprunghaft Spannungen innerhalb des Werkstoffs auf. Bleibt die Verformung konstant, versucht das System diese Spannungen abzubauen. Diese Erholung wird als Relaxation bezeichnet^[70]. Wie schnell sich ein Material auf eine erzwungene Deformation erholen kann, wird im Folgenden durch die Relaxationszeit ermittelt. Für scherverdünnende Materialien bedeutet eine längere Relaxationszeit somit einen langsameren Anstieg der Viskosität in Richtung des

Ursprungszustands. Hierzu wird im Rheometer ein Relaxationsversuch durchgeführt. Die Materialien werden zunächst mit einer geringen Deformation γ_1 von 0,5% für 150s vorbelastet. Dies dient der Reproduzierbarkeit und dem Vergleich der Experimente mit unterschiedlichen Materialien. Anschließend erfolgt ein Sprung von γ_1 auf γ_2 . γ_2 entspricht einer Deformation von 10% und wird 600s lang konstant gehalten. Abbildung 6.6 stellt den Ablauf des Versuchs nochmals graphisch dar.

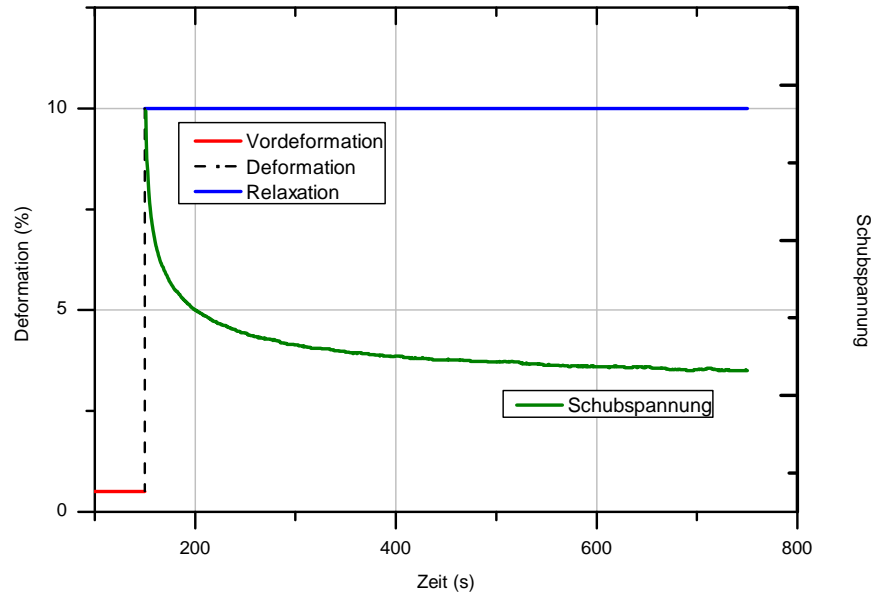


Abbildung 6.6 – Relaxationsversuch.

Zur Bestimmung der Relaxationszeit wird das Maxwell-Modell für viskoelastische Flüssigkeiten herangezogen, auf welches hier nicht näher eingegangen werden soll. Die Lösung der Maxwell-Differentialgleichung entspricht Gleichung 6.1^[70].

$$\tau = \gamma G e^{-\frac{t}{t_R}} \quad (6.1)$$

Während des Relaxationsprozesses gilt mit der Relaxationszeit t_R und $t = t_R$

$$\tau(t_R) = \gamma \cdot G \cdot \frac{1}{e} = \gamma \cdot G \cdot 0,368 = 0,368 \cdot \tau_{max} \quad (6.2)$$

Die Relaxationszeit ist somit dann erreicht, wenn der Wert der maximalen Schubspannung τ_{max} um 63,2% gesunken ist. Abbildung 6.7 zeigt den Verlauf der Schubspannung im Relaxationsversuch.

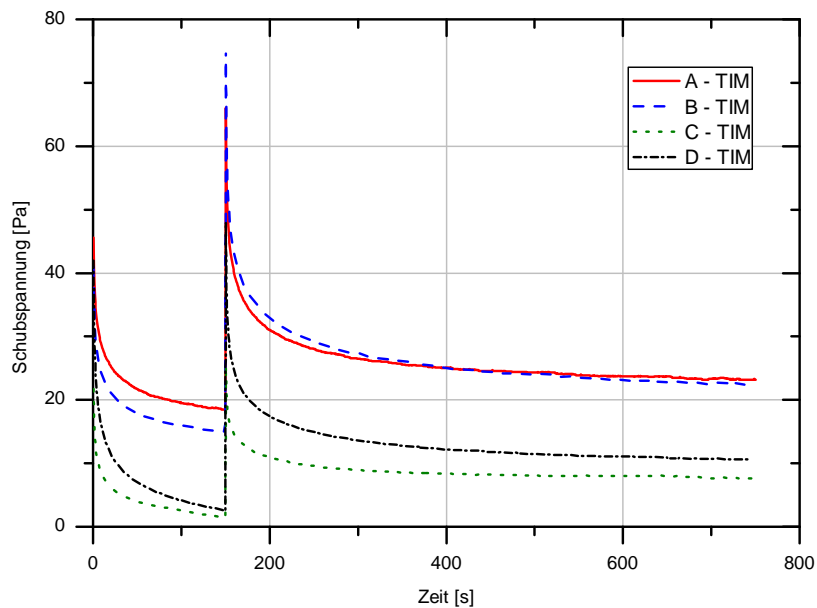


Abbildung 6.7 – Verlauf der Schubspannung im Relaxationsversuch.

Für die Relaxationszeiten ergeben sich somit die Werte aus Tabelle 6.2.

Tabelle 6.2 – Maximale Schubspannung und Relaxationszeiten.

Material	max. Schubspannung τ_{max} [Pa]	Relaxationszeit t_R [s]
A	66,1	367,0
B	75,2	136,0
C	25,4	108,5
D	48,0	47,5

Paste A besitzt mit 367s die längste, während Paste D mit 47,5s die geringste Relaxationszeit aufweist. Trotz vergleichbarer Viskositäten und Fließgrenzen der Pasten A und B zeigen diese große Unterschiede in der Relaxierung. Dies ist auf weitere Eigenschaften wie zum Beispiel die Partikelgrößenverteilung zurückzuführen.

6.1.2.4 Viskosität nach thermischer Alterung

Um den Einfluss der Temperatur und der Zeit bei einer gewissen Temperatur auf das Degradationsverhalten zu untersuchen, wurden die Wärmeleitpasten in einem Aluminium-Schälchen bei 120°C, 135°C und 150°C für jeweils 500h, 1000h und 2000h

ausgelagert. Abbildung 6.8 bis Abbildung 6.10 zeigen den Viskositätsverlauf für die jeweiligen Auslagerungsparameter. Nach einer Auslagerung von 2000h bei 120°C zeigt die Wärmeleitpaste A bei einer Scherrate von 10s^{-1} einen leichten Anstieg der Viskosität von ursprünglich 161Pas auf 229Pas. Auch die Viskosität der Paste B erhöht sich bei dieser Scherrate von 152Pas auf 247Pas. Immer noch gering, jedoch etwas deutlicher steigt die Viskosität der Paste C von 192Pas auf 321Pas, während in Paste D eine Viskositäserhöhung von 420Pas auf 666Pas festgestellt werden kann.

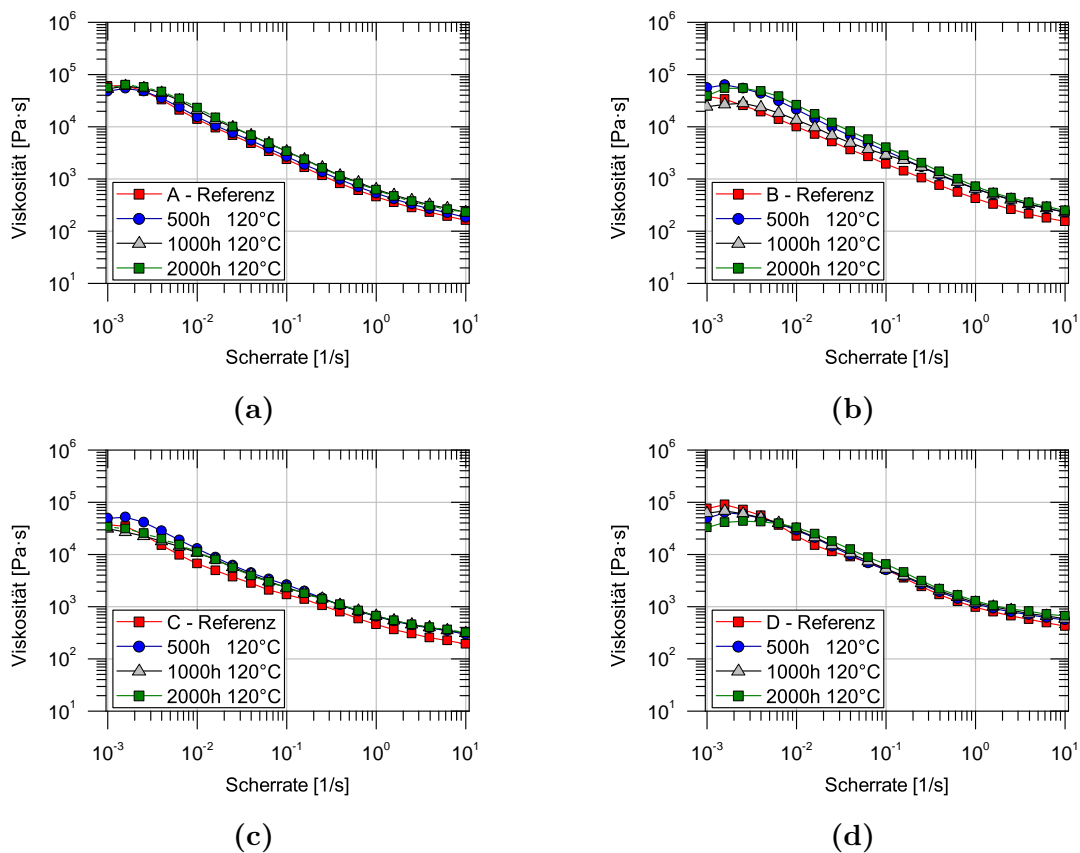


Abbildung 6.8 – Viskosität vor und nach 500h, 1000h, 2000h Lagerung bei 120°C.

Ein deutlicheres Bild zeigt sich schon nach einer Auslagerung bei 135°C. Die Viskosität der Wärmeleitpaste A bei 10s^{-1} liegt nach 2000h nun bei 272Pas, während Paste B bereits eine Viskosität von 342Pas aufweist. Die Viskosität der Pasten C und D beträgt nach 2000h bei 135°C 367Pas und 875Pas.

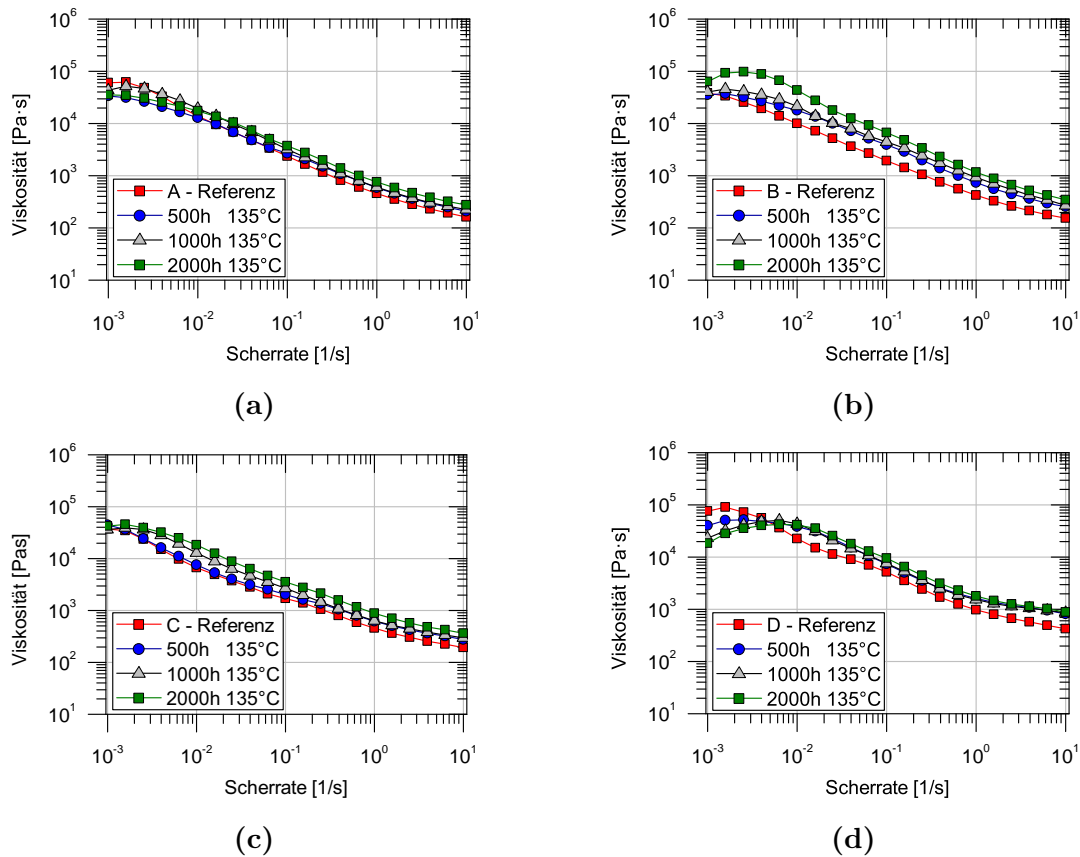


Abbildung 6.9 – Viskosität vor und nach 500h, 1000h, 2000h Lagerung bei 135°C .

Die Viskosität der Pasten A und B nimmt nach einer Auslagerung bei 150°C enorm zu. Bei einer Scherrate von 10s^{-1} beträgt die Viskosität nach 2000h für Paste A 525Pa bzw. für Paste B 745Pa . Auch die Viskosität der Wärmeleitpaste D steigt weiter bis auf 1270Pa . Paste C zeigt keinen wesentlichen Einfluss der Temperatur mehr. Die Viskosität beträgt hier 351Pa .

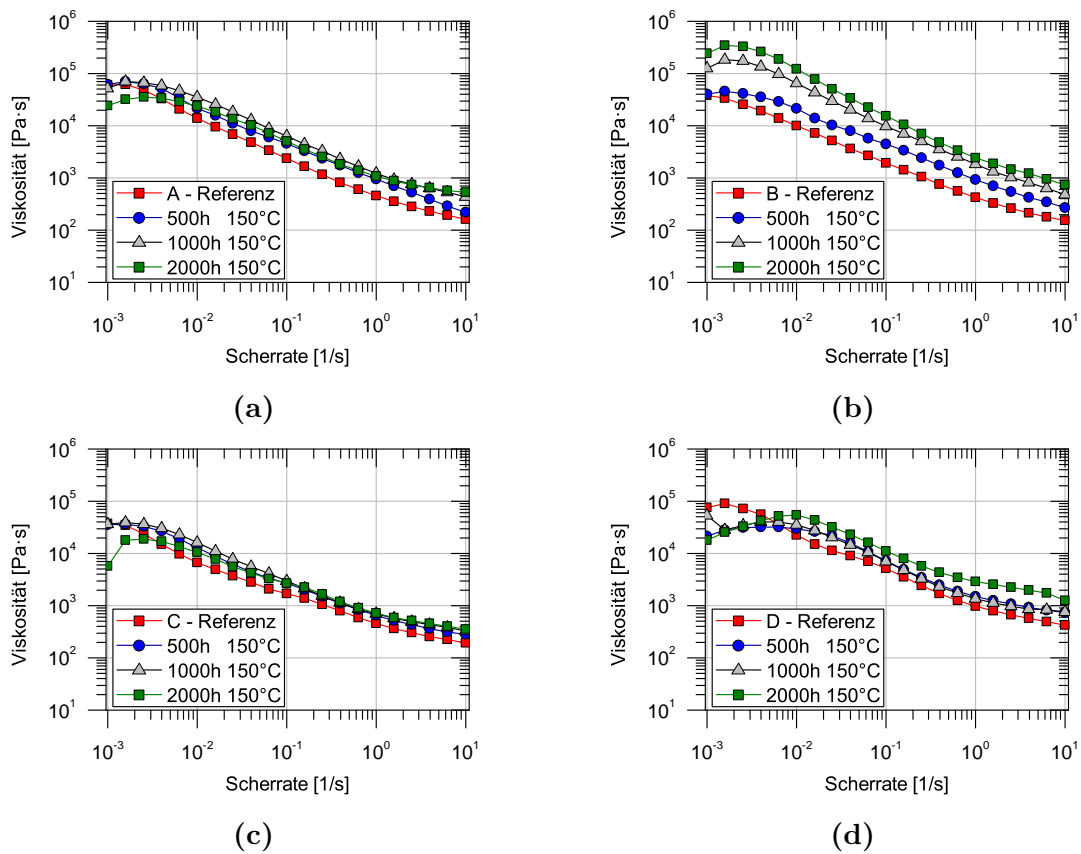


Abbildung 6.10 – Viskosität vor und nach 500h, 1000h und 2000h Lagerung bei 150°C.

Bei Betrachtung der prozentualen Veränderung der Viskosität bei einer Scherrate von 10s^{-1} ergeben sich die Abhängigkeiten aus Abbildung 6.11.

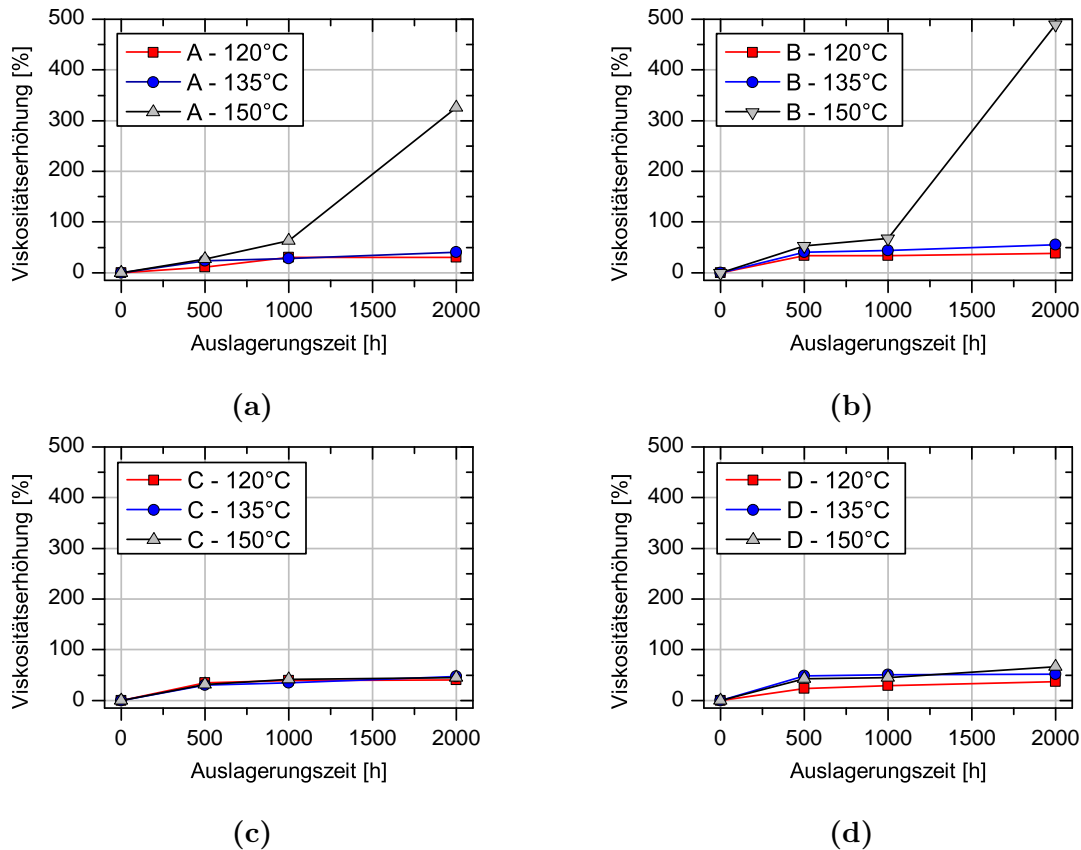


Abbildung 6.11 – Prozentuale Viskositätserhöhung in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit nach 120°C, 135°C und 150°C.

Nach einer Auslagerung bei 120°C und 500h steigen die Viskositäten der Pasten B und C um 34% bzw. 35%. Eine längere Auslagerungszeit von insgesamt 2000h verursacht nur noch eine geringe Erhöhung der Viskosität um weitere 4% bzw. 5%. Anderes Verhalten zeigt sich bei den Pasten A und D. Der anfängliche Anstieg der Viskosität nach 500h von 11% bzw. 24% erhöht sich um weitere 19% bzw. 13% nach 2000h. Die Viskosität ist somit um insgesamt 30% bzw. 37% gestiegen. Nach 2000h bei 120°C liegt der prozentuale Anstieg der Viskosität damit bei allen Materialien in einem vergleichbaren Bereich. Ein starker Einfluss der Temperatur zeigt sich besonders bei den Pasten A und B. Nach 2000h bei 150°C ist die Viskosität um 326% bzw. 490% gestiegen. Der Einfluss steigender Temperaturen ist in Paste C und D weit geringer vorhanden. Hier steigt die Viskosität bei 150°C im Vergleich zu 120°C

um weitere 5% für Paste C auf somit 45%. Für Paste D erhöht sich die Viskosität um weitere 30% auf 67%. Pasten C und D besitzen somit eine temperaturstabilere Matrix als Pasten A und B. Die Viskositätsmessungen der ausgelagerten Proben zeigen, dass trotz der temperaturstabilen Eigenschaften eine Langzeiteinwirkung von Temperaturen ab bereits 120°C eine Materialalterung hervorrufen.

6.1.3 Thermische Charakterisierung

Die thermische Charakterisierung zur Detektion temperaturabhängiger thermischer Reaktionen und Masseverluste erfolgt mittels der DSC und TGA. Hierfür werden Referenzproben, als auch Proben nach der thermischen Auslagerung untersucht. Abbildung 6.12 zeigt die Ergebnisse für die Pasten nach einer Auslagerung bei 150°C im Vergleich zur Referenz.

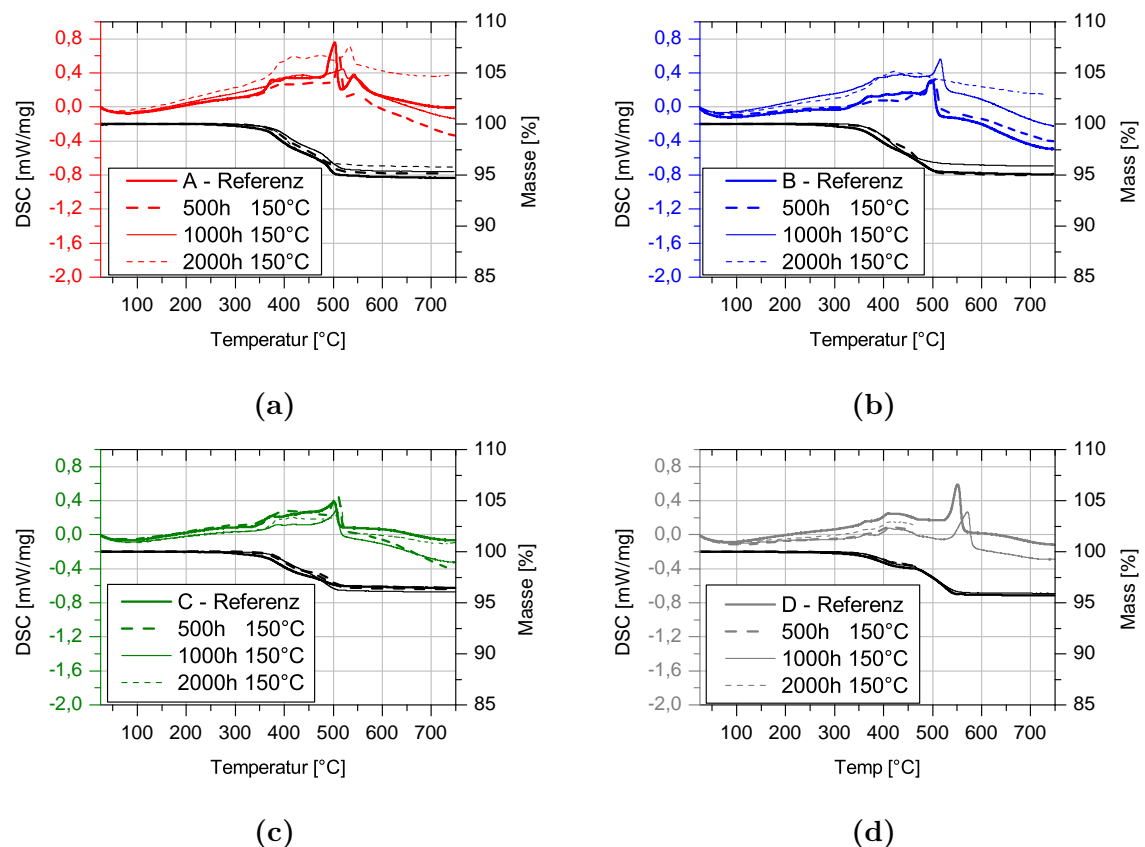


Abbildung 6.12 – Thermische Charakterisierung im Ausgangszustand und nach 150°C-Lagerung.

Abbildung 6.12a liefert den DSC-Verlauf und die Masseabnahme für Paste A in einem Temperaturbereich von 30°C bis 750°C. Die Masseabnahme liegt im gesamten Temperaturbereich bei etwa 5,5%, wobei bis zu einer Temperatur von 260°C lediglich eine Reduktion um 0,1% detektierbar ist. An Hand des Kurvenverlaufs kann auf einen zweistufigen Abbauprozess zurückgeschlossen werden. Dies zeigt sich ebenso im DSC-Signal. Der Beginn des exothermen Abbaus liegt bei etwa 350°C. Nach 500°C ist ein weiterer deutlicher exothermer Peak zu erkennen, nach welchem keine Masseveränderung mehr zu sehen ist. Mit steigender Auslagerungszeit lässt sich eine geringe Rechtsverschiebung dieses Peaks bis zu einer Temperatur von 540°C erkennen. Auch der Beginn des thermischen Abbaus verschiebt sich bei den ausgelagerten Proben zu höheren Temperaturen. Nach 1000h bzw. 2000h beginnt eine exotherme Reaktion bei etwa 365°C bzw. 370°C. Die Masseabnahme liegt nach 1000h bei insgesamt 4,7% und 4,2%. Eine Reduktion der gesamten Masseabnahme im Vergleich zur Referenz zeigt, dass während der Auslagerung bereits flüchtige Bestandteile entwichen sind. Ähnliches Verhalten zeigt auch Wärmeleitpaste B, siehe Abbildung 6.12b. Über den gesamten Temperaturbereich liegt die Masseabnahme für die Referenzprobe bei 4,9%, wobei bis zu einer Temperatur von 240°C keine Reduktion erfolgt. Der Beginn des exothermen Abbaus liegt bei etwa 320°C. Bei einem Temperaturwert knapp unter 500°C ist ein weiterer starker exothermer Peak zu sehen. Wie auch bei Wärmeleitpaste A ändert sich bei Temperaturen über 500°C die Masse nach dem zweistufigen Abbau nicht weiter. Nach einer Auslagerung bei 150°C für 2000h verringert sich die Massenabnahme von ursprünglich 4,9% auf 4,1%. Bei den Pasten C und D ist die Tendenz einer Verringerung der Massenabnahme mit steigender Auslagerungszeit nicht deutlich erkennbar. Dieses Ergebnis korreliert mit den Viskositätsmessungen aus Kapitel 6.1.2.4. Paste C und D zeigen die geringste prozentuale Viskositätserhöhung, da hier im Vergleich zu den Pasten A und B ein geringerer Anteil flüchtiger Bestandteile entwichen ist. Der exotherme Abbau in Paste C und D beginnt auch hier bei etwa 320°C. Ab einer Temperatur von 500°C bzw. 550°C findet keine Reaktion mehr in den Materialien statt. Für Paste D ist ebenso erkennbar, dass eine Messung teilweise nur bis etwa 460°C möglich war, da bei höheren Temperaturen eine explosionsartige Reaktion stattgefunden hat. Laut Herstellerangaben kann es hier zur Wasserstoffbildung innerhalb der Paste kommen.

6.1.4 Oberflächenspannung der Polymermatrix

Die Untersuchung der Oberflächenspannung der Matrixpolymere erfolgt, wie in Kapitel 5.3.2 beschrieben, mit Hilfe der Wilhelmy-Plattenmethode. Abbildung 6.13 stellt den Verlauf der Oberflächenspannung über der Zeit in einem Temperaturbereich von 25°C bis 100°C dar.

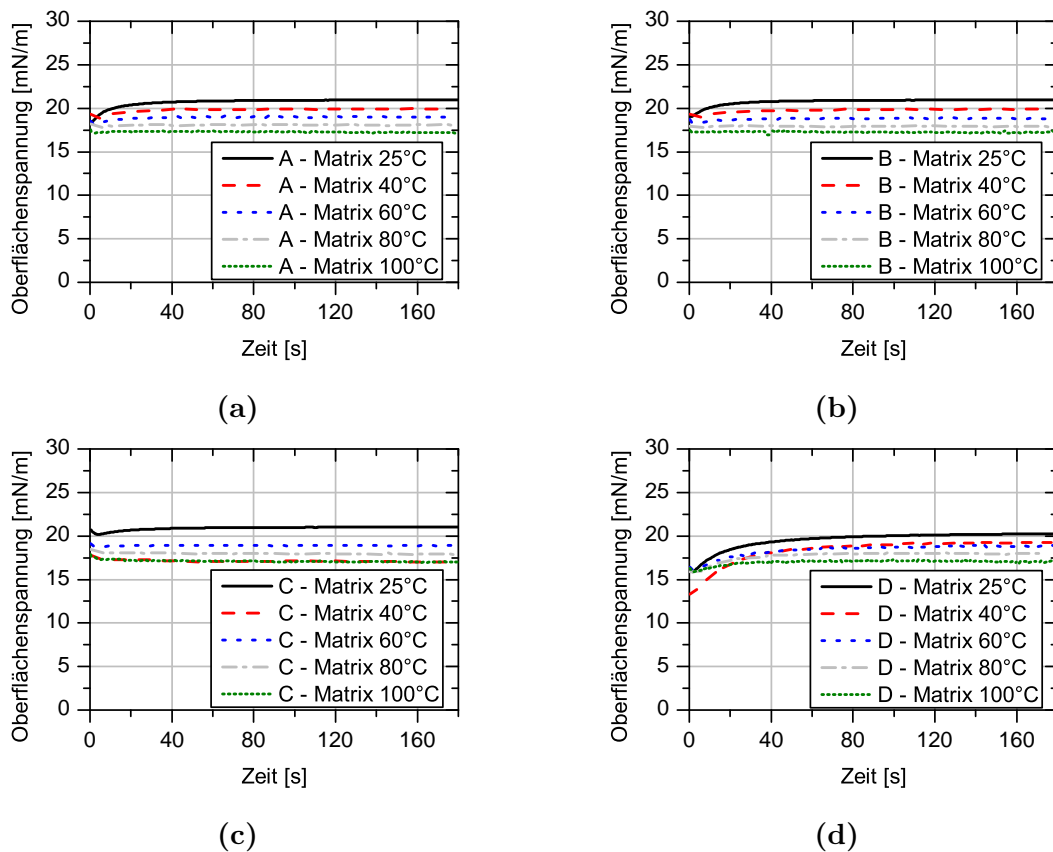


Abbildung 6.13 – Oberflächenspannung über der Zeit in einem Temperaturbereich von 25°C bis 100°C.

Für alle Wärmeleitpasten ist eine Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung zu erkennen. Während die Oberflächenspannung bei Raumtemperatur bei über 20 mN/m liegt, fällt diese für alle Materialien auf einen Wert von etwa 17 mN/m bei einer Temperatur von 100°C. Trägt man die experimentell bestimmten Werte in Abhängigkeit der Temperatur auf, erhält man den linearen Kurvenverlauf aus Abbildung 6.14.

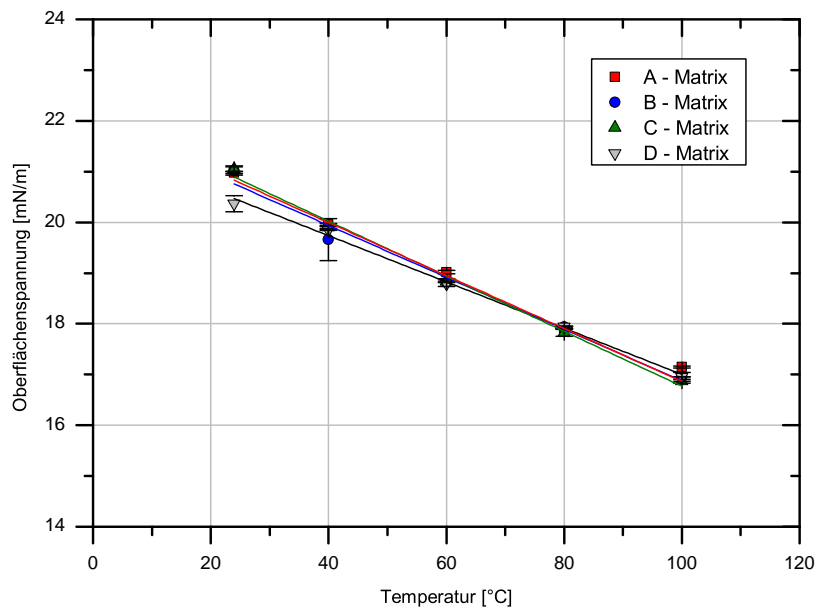


Abbildung 6.14 – Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung.

6.1.5 Füllstoffgehalt

Da die Bestimmung des Füllstoffgehalts nicht über die TGA möglich ist, siehe Kapitel 5.3.3, erfolgt die Ermittlung quantitativ über die Elementanalyse. Für den Anteil von Zink und Aluminium liefert das Experiment die Werte aus Tabelle 6.3.

Tabelle 6.3 – Anteil von Zink und Aluminium in den Wärmeleitpasten.

Material	Zn [Gew.-%]	Al [Gew.-%]
A	12,6 ± 0,31	34,2 ± 0,68
B	12,7 ± 0,90	34,6 ± 1,01
C	20,5 ± 0,66	33,8 ± 0,75
D	18,8 ± 0,50	34,6 ± 0,34

Die Umrechnung der Elemente auf den Gewichtsanteil von Zinkoxid x_{ZnO} und Aluminiumoxid $x_{Al_2O_3}$ erfolgt über die Stöchiometrie der Stoffe.

Für die Molaren Massen $M_{Zn} = 65\text{g/mol}$ und $M_{ZnO} = 81\text{g/mol}$, sowie $2 \cdot M_{Al} = 54\text{g/mol}$ und $M_{Al_2O_3} = 102\text{g/mol}$ lässt sich der Füllstoffgehalt von Zinkoxid und Aluminiumoxid mit Hilfe von Gleichung 6.3 ermitteln:

$$x_{ZnO/Al_2O_3} = \frac{x_{Zn/Al}}{M_{Zn/Al}} M_{ZnO/Al_2O_3} \quad (6.3)$$

Damit ergeben sich umgerechnet die Füllstoffgehalte für ZnO und Al_2O_3 aus Tabelle 6.4.

Tabelle 6.4 – Anteil von Zinkoxid und Aluminiumoxid in den Wärmeleitpasten.

Material	ZnO [Gew.-%]	Al_2O_3 [Gew.-%]
A	$15,7 \pm 0,37$	$64,5 \pm 1,28$
B	$15,8 \pm 1,12$	$65,4 \pm 1,90$
C	$25,6 \pm 0,82$	$63,8 \pm 1,40$
D	$23,4 \pm 0,62$	$65,4 \pm 0,64$

Die ICP-OES-Messmethode zur Bestimmung des Füllstoffgehalts erweist sich als geeignete Methode, da die ermittelten Werte mit den groben Angaben des Herstellers gut übereinstimmen.

6.1.6 Partikelgrößenverteilung

Abbildung 6.15 zeigt die Partikelgrößenverteilung der Wärmeleitpasten A bis D. Alle Pasten besitzen Füllstoffe mit einer multimodalen Partikelgrößenverteilung. Die Unterschiede liegen im Volumenanteil der groben und feinen Partikelfraktion, sowie in der maximalen Partikelgröße. Material B weist einen hohen Feinanteil und geringen Grobanteil auf, während Material D überwiegend große Partikel in einem Durchmesserbereich von etwa $10\mu m$ beinhaltet. Tabelle 6.5 liefert die d_{90} -, d_{50} - und d_{10} -Werte der jeweiligen Wärmeleitpaste. Der d_x -Wert gibt dabei an, dass x% der Partikel kleiner als der angegebene Wert sind.

Tabelle 6.5 – Partikelgrößenverteilung.

Material	$d_{90}[\mu m]$	$d_{50} [\mu m]$	$d_{10} [\mu m]$
A	9,379	1,227	0,316
B	8,101	1,197	0,231
C	9,732	1,638	0,564
D	12,07	2,593	0,292

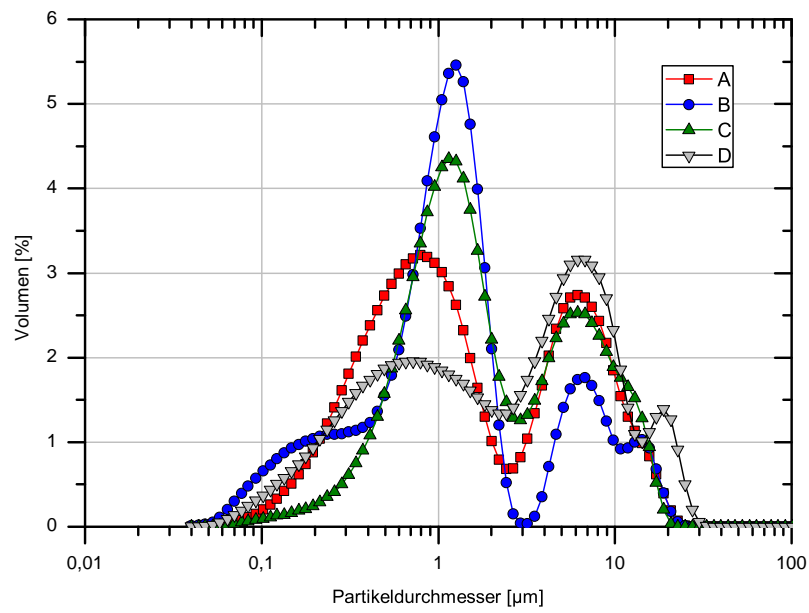


Abbildung 6.15 – Partikelgrößenverteilung in den Wärmeleitpasten.

6.1.7 Partikelgeometrie

Wie aus Abbildung 6.16 ersichtlich wird, handelt es sich bei den Füllstoffen um sphärische Partikel. Somit kann ein Einfluss der Partikelgeometrie auf das Degradationsverhalten ausgeschlossen werden. Anders verhielte es sich bei plättchenförmigen Füllstoffen. Das thermische Verhalten kann hier durch eine Ausrichtung bzw. Orientierung der Partikel, verursacht durch mechanische Bewegungen, beeinflusst werden und anisotropische Materialeigenschaften hervorrufen.

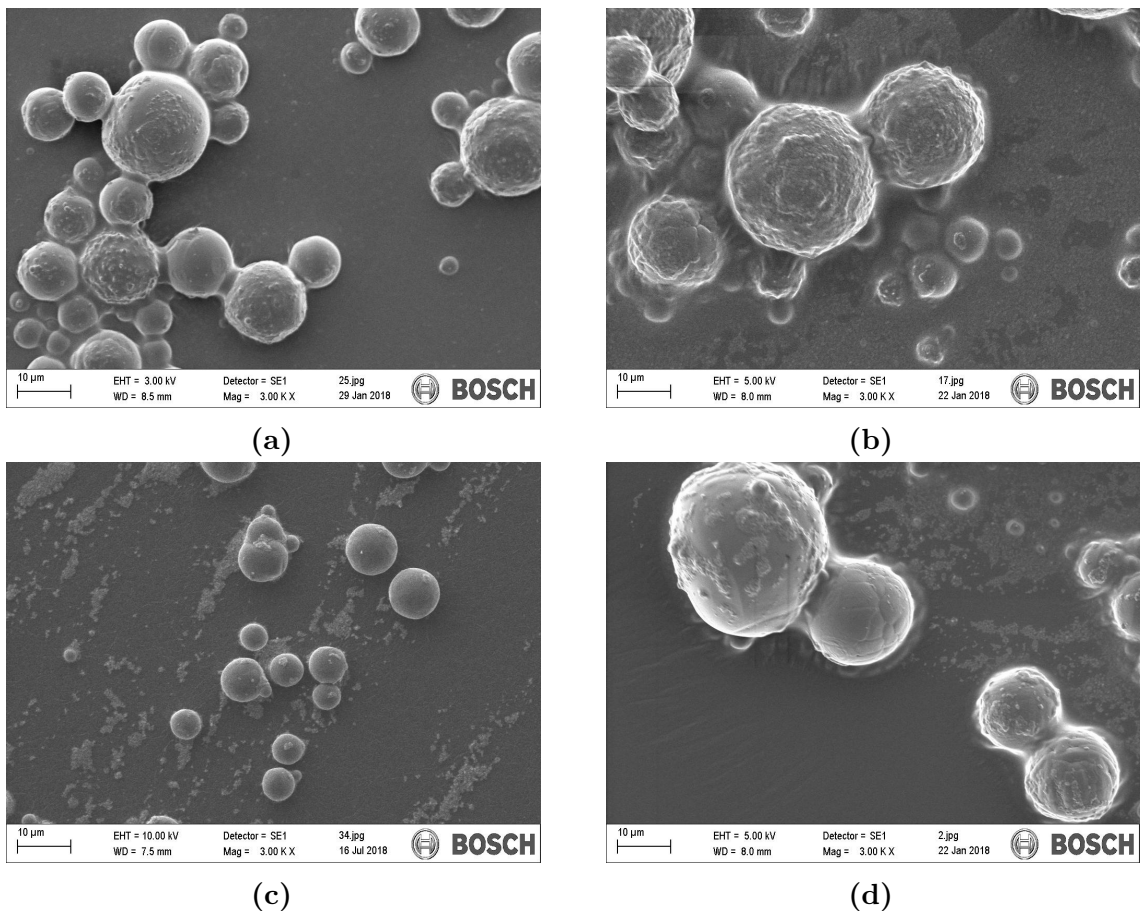


Abbildung 6.16 – Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Pastenfüllstoffe. (a) Paste A, (b) Paste B, (c) Paste C, (d) Paste D.

6.1.8 Partikelbenetzung und Kapillarkräfte

Die Stabilität einer Suspension wird unter anderem von der Wechselwirkung zwischen Matrix und Füllstoff sowie der interpartikulären Wechselwirkungen bestimmt^[72]. Mit Hilfe der DLVO-Theorie nach Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek kann die Stabilität von Suspensionen ausführlich beschrieben werden. Nähere Erläuterungen zur DLVO-Theorie können diversen Quellen entnommen und sollen hier nicht im Detail betrachtet werden.^[29,46,63] Die Benetzung der Partikel spielt unter anderem für die Stabilität eine große Rolle. Für die Gewährleistung einer guten Anbindung zwischen den Systempartnern, wird die Oberfläche der Partikel entsprechend modifiziert. Die Aktivierung der Oberfläche erfolgt laut Herstellerangaben erst nach dem Zusammenführen der Einzelkomponenten. Um den Kontaktwinkel dennoch zu ermitteln, werden die Wärmeleitpasten mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Hierfür wurden jeweils zehn Aufnahmen von Flüssigkeitsbrücken erstellt, siehe Abbildung 6.17, und der mittlere Kontaktwinkel hieraus bestimmt. Abbildung 6.18 liefert das Ergebnis der ermittelten Kontaktwinkel.

Der große Messfehler lässt sich dadurch erklären, dass innerhalb der zehn Messungen Partikel unterschiedlicher Radien untersucht wurden. Für unterschiedliche Partikelgrößen ergeben sich unterschiedliche Flüssigkeitsbrücken mit unterschiedlichen Kontaktwinkeln. Alle Pasten zeigen einen Kontaktwinkel weit unter 90° und damit eine gute Benetzung^[43]. Kapillarkräfte spielen dann eine Rolle wenn Porositäten und Lufteinschlüsse auftreten und Partikel nicht vollständig von der Flüssigkeit umhüllt sind. Mit Hilfe der Aufnahmen der Flüssigkeitsbrücken und der Ermittlung der Maße nach Abbildung 6.19, ist es möglich die Kapillarkräfte F_c in der jeweiligen Paste nach Gleichung 6.4 zu bestimmen.^[15]

$$F_c = \pi\gamma\sin\alpha_1 R_1 [2\sin(\beta_1 + \alpha_1) + R_1\sin\alpha_1(\frac{1}{r} - \frac{1}{L})] \quad (6.4)$$

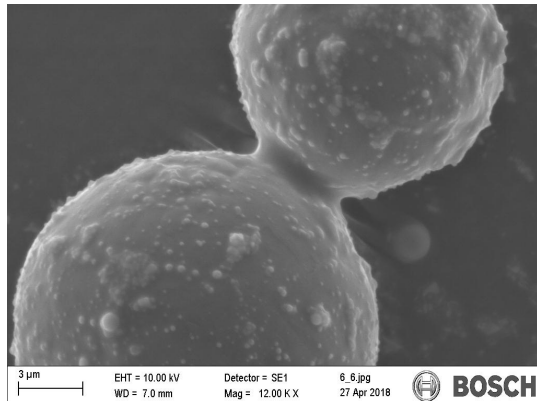
mit

$$r = \frac{R_1(1 - \cos\alpha_1) + R_2(1 - \cos\alpha_2) + D}{\cos(\beta_1 + \alpha_1) + \cos(\beta_2 + \alpha_2)} \quad (6.5)$$

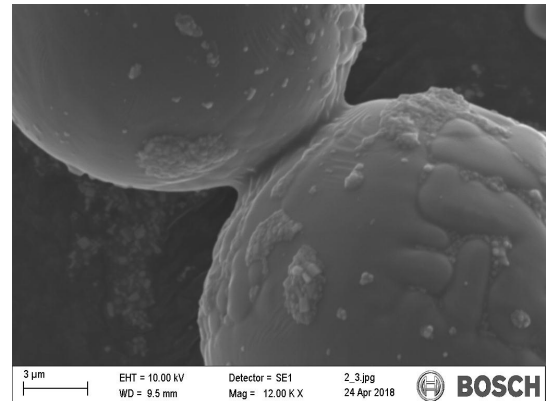
und

$$L = R_1\sin\alpha_1 - r[1 - \sin(\beta_1 + \alpha_1)] \quad (6.6)$$

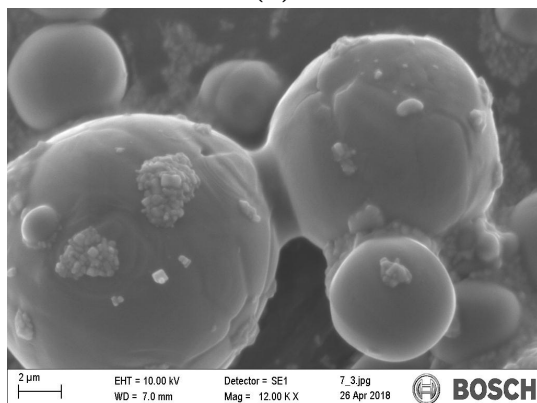
wobei γ die Oberflächenspannung der Flüssigkeit ist.



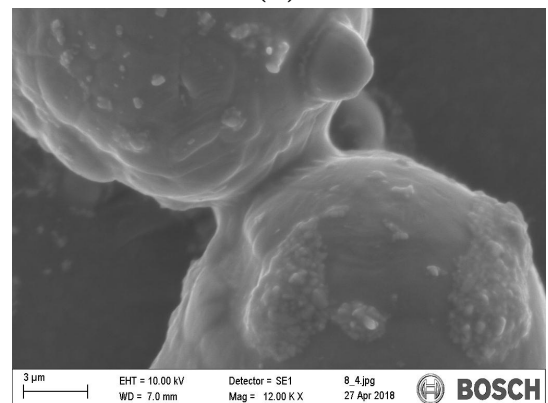
(a)



(b)



(c)



(d)

Abbildung 6.17 – Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Flüssigkeitsbrücken in den Pasten. (a) Paste A, (b) Paste B, (c) Paste C, (d) Paste D.

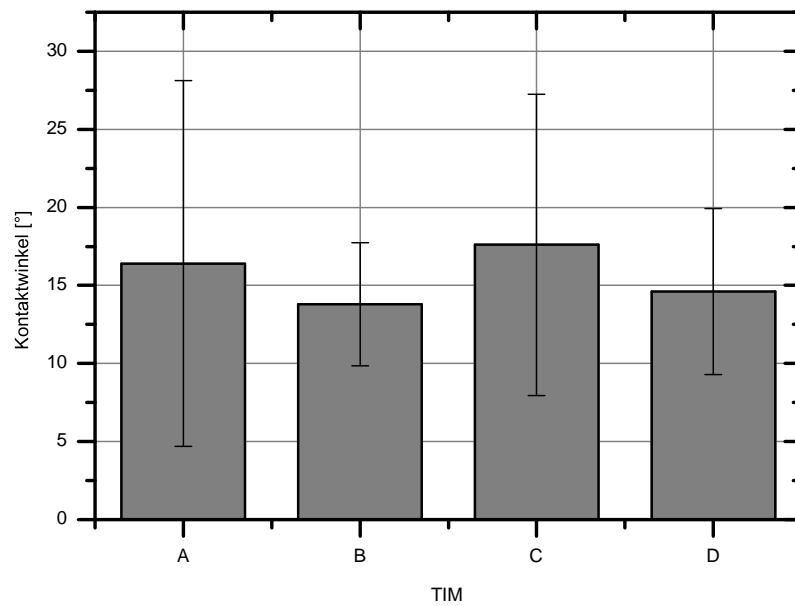


Abbildung 6.18 – Ermittelte Kontaktwinkel der Pasten A bis D.

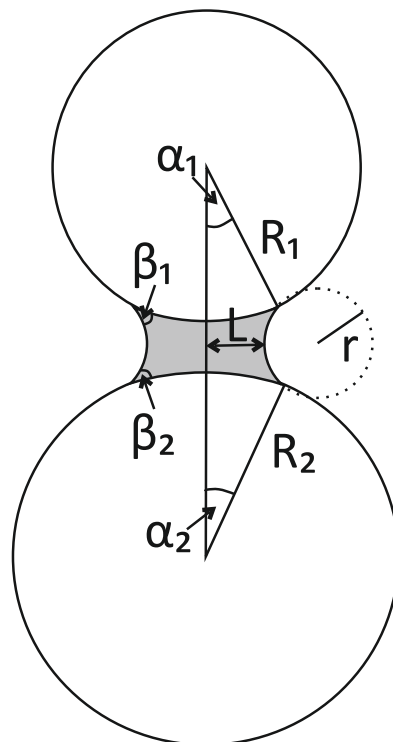


Abbildung 6.19 – Zeichnung zur Bestimmung des Kontaktwinkels und der Kapillarkräfte.

Auf Grund des beschriebenen Einflusses der Partikelgrößen auf den Kontaktwinkel, ist in ?? das Verhältnis der Kapillarkraft zum Partikelradius angegeben^[42].

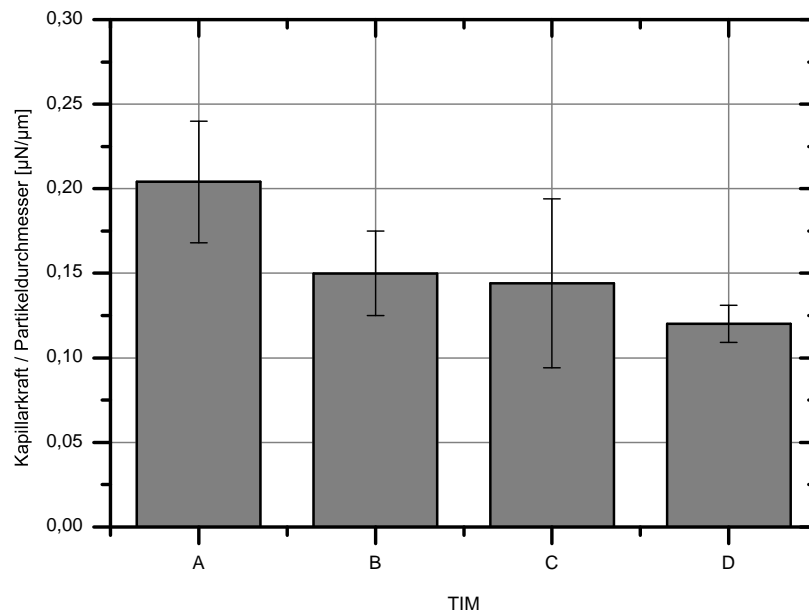


Abbildung 6.20 – Verhältnis der Kapillarkraft zu Partikelradius für die Wärmeleitpasten A bis D.

Wärmeleitpaste A zeigt tendenziell die besten Eigenschaften bezüglich der Wechselwirkungen zwischen Füllstoff und Matrix mit einem Verhältnis von etwa $0,2\mu\text{N}/\mu\text{m}$. Pasten B und C zeigen ähnliche Verhältniswerte im Bereich von $0,15\mu\text{N}/\mu\text{m}$, während Paste D mit etwa $0,12\mu\text{N}/\mu\text{m}$ die schwächsten Wechselwirkungen aufweist. Inwieweit diese Werte einen Einfluss auf die Lebensdauer haben, wird im Verlauf der Arbeit diskutiert.

6.2 Quasistatische Wärmewiderstandsmessungen

Die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit erfolgt gemäß der in Kapitel 5.1.3 beschriebenen Messmethode nach der ASTM-Norm D5470. Um die Unsicherheit der Messapparatur zu bestimmen, wurden zu Beginn Wiederholungsmessungen an einer Probe durchgeführt. Die Messapparatur besitzt auf Grund ihrer hochpräzisen Messkomponenten und der präzisen Bestimmung des Temperaturgradienten einen Messfehler von lediglich $0,06\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$.

Um die Bulk-Wärmeleitfähigkeit, d.h. die Wärmeleitfähigkeit die das Material ohne die in einem System anwesenden thermischen Übergangswiderstände besitzt, zu bestimmen, wird der Verlauf des thermischen Widerstands über einen größeren Schichtdickenbereich gemessen. Da sich dieser linear zur Schichtdicke verhält, kann nach Gleichung 6.7 und somit der Steigung der R_{th} -Geraden die Bulk-Wärmeleitfähigkeit bestimmt werden.

$$\lambda_{Bulk} = \frac{\Delta d}{\Delta R_{th}} \quad (6.7)$$

6.2.1 Wärmewiderstand und Wärmeleitfähigkeit im Ausgangszustand

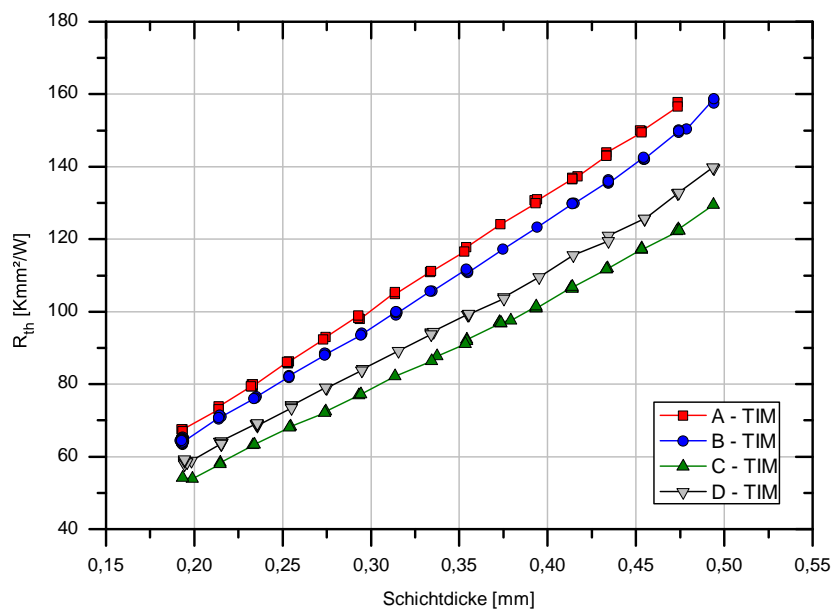


Abbildung 6.21 – Wärmewiderstand in Abhängigkeit von der Schichtdicke.

Abbildung 6.21 zeigt den Verlauf des thermischen Widerstands der Pasten über einen Schichtdickenbereich von 200µm bis 500µm. Damit ergeben sich die aus der Steigung m_{Bulk} ermittelten Bulk-Wärmeleitfähigkeiten aus Tabelle 6.6. Die gemessenen Werte stimmen mit den Herstellerangaben im Datenblatt gut überein.

Tabelle 6.6 – Steigung der R_{th} -Geraden und Bulk-Wärmeleitfähigkeit der Wärmeleitpasten.

Material	Steigung m_{Bulk} [Kmm/W]	λ_{Bulk} [W/m·K]
A	315,3	3,2
B	293,9	3,4
C	240,6	4,2
D	254,2	3,9

Um die Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von der Temperatur zu bestimmen, wurden zusätzliche Untersuchungen bei Probertemperaturen von 60°C, 80°C und 100°C durchgeführt. Aus der Geradensteigung werden wie bereits zuvor beschrieben die Bulk-Wärmeleitfähigkeiten bestimmt. Abbildung 6.22 stellt den Verlauf der Bulk-Wärmeleitfähigkeiten in Abhängigkeit der Temperatur dar und zeigt eine lineare Abnahme der Wärmeleitfähigkeit mit steigender Temperatur.

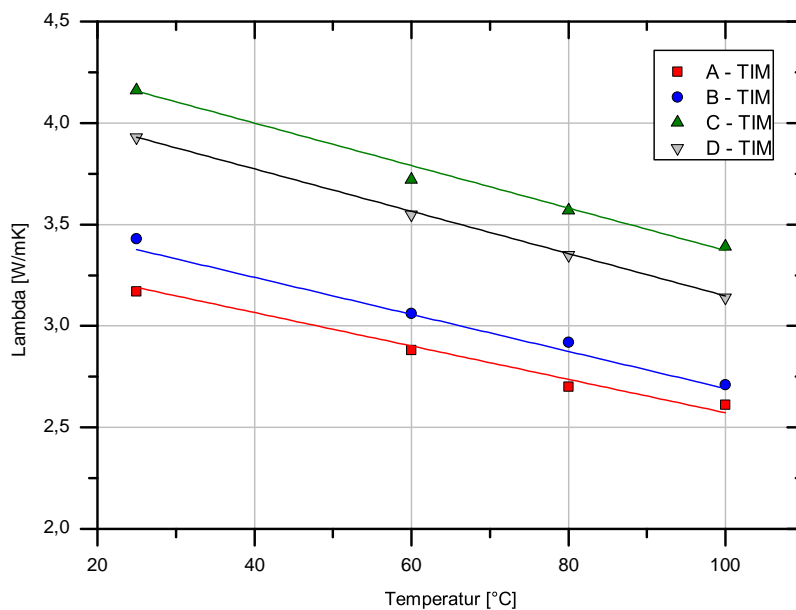


Abbildung 6.22 – Lineare Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von der Temperatur.

Die Reduktion der Wärmeleitfähigkeit bei steigenden Temperaturen kann folgende Ursachen haben:

- Verringerung der Wärmeleitfähigkeit des Füllstoffs
- Verringerung der Wärmeleitfähigkeit der Matrix
- Veränderung der Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung

Die Wärmeleitfähigkeit des Aluminiumoxids verringert sich bei Temperaturen bis zu 100°C um etwa 3W/m·K^[100]. Durch den Vergleich der Wärmeleitfähigkeit des Gesamtsystems (3-4W/m·K) und der Wärmeleitfähigkeit der Füllstoffe (> 40W/m·K) ist nicht zu erwarten, dass eine Reduktion von 3W/m·K einen großen Effekt auslöst. Die Wärmeleitfähigkeit des Polymers hingegen spielt eine wesentliche Rolle in der Wärmeleitpaste. Eine Verdopplung der Wärmeleitfähigkeit des Matrixpolymers verdoppelt Modellen zufolge annähernd die Wärmeleitfähigkeit des Systems^[112]. Des Weiteren kann eine Veränderung der Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung eine Verschlechterung der Wärmeleitfähigkeit verursachen. Die Abnahme der Oberflächenspannung, siehe Kapitel 6.1.4, führt zu einer Verringerung der Kapillarkräfte zwischen Füllstoff und Matrix, siehe Kapitel 6.1.8. Durch die Verringerung der Kapillarkräfte werden Wechselwirkungen somit geschwächt. Dem Aspekt der Polymer-Wärmeleitfähigkeit ist jedoch ein größerer Effekt zuzuschreiben. Dieser soll deshalb im Verlauf der Arbeit durch die Anwendung von Wärmeleitfähigkeitsmodellen verifiziert werden.

6.2.2 Wärmeleitfähigkeit nach thermischer Alterung

Wie in Kapitel 6.1.2.4 gezeigt, kommt es aufgrund der thermischen Auslagerung zu einer Viskositätserhöhung. Dabei handelt es sich um das Abdampfen flüchtiger Bestandteile. Ob dies zu einer Reduktion der Bulk-Wärmeleitfähigkeit führt, soll im Folgenden untersucht werden. Dabei wird das Material im Wärmewiderstandsmessstand appliziert und der Wärmewiderstand über einen Schichtdickenbereich von 200µm bis 500µm erneut bestimmt. Die aus der Steigung bestimmten Bulk-Wärmeleitfähigkeiten können den Tabellen 6.7 bis 6.9 entnommen werden. An Hand der ermittelten Werte zeigt sich, dass das Abdampfen flüchtiger Bestandteile und die Viskositätserhöhung keinen Einfluss auf die Bulk-Wärmeleitfähigkeit haben. Dies

bedeutet wiederum nicht, dass die thermische Auslagerung keine Auswirkung auf die Performance über die Lebensdauer hinweg hat.

Tabelle 6.7 – Bulk-Wärmeleitfähigkeit nach 500h, 1000h und 2000h Lagerung bei 120°C.

Material	λ_{0h} [W/m·K]	λ_{500h} [W/m·K]	λ_{1000h} [W/m·K]	λ_{2000h} [W/m·K]
A	3,2	3,2	3,2	3,2
B	3,4	3,5	3,4	3,4
C	4,2	4,3	4,2	4,2
D	3,9	4,0	4,0	4,0

Tabelle 6.8 – Bulk-Wärmeleitfähigkeit nach 500h, 1000h und 2000h Lagerung bei 135°C.

Material	λ_{0h} [W/m·K]	λ_{500h} [W/m·K]	λ_{1000h} [W/m·K]	λ_{2000h} [W/m·K]
A	3,2	3,2	3,2	3,3
B	3,4	3,5	3,5	3,5
C	4,2	4,3	4,3	4,4
D	3,9	4,0	3,9	3,9

Tabelle 6.9 – Bulk-Wärmeleitfähigkeit nach 500h, 1000h und 2000h Lagerung bei 150°C.

Material	λ_{0h} [W/m·K]	λ_{500h} [W/m·K]	λ_{1000h} [W/m·K]	λ_{2000h} [W/m·K]
A	3,2	3,2	3,2	3,1
B	3,4	3,4	3,5	3,3
C	4,2	4,3	4,2	4,3
D	3,9	3,9	3,8	3,8

6.3 Dynamische Wärmeleitfähigkeitsmessungen

Die dynamischen Messungen erfolgen, wie bereits in Kapitel 5.1.3 erwähnt, durch die oszillierende Veränderung der Schichtdicke. Da die Messung der Wärmeleitfähigkeit gemäß der Messmethode im stationären Zustand erfolgen muss, wird nach jeweils 20 dynamischen Zyklen eine Wartezeit eingehalten. Diese Wartezeit dient dem Einstellen

eines stationären Zustands sowie der Datenaufnahme, bevor die nächsten 20 Zyklen starten. Die Automatisierung der Messung bzw. der Abfolge wurde mit Hilfe einer Programmierung in LabVIEW realisiert. Um die Lebensdauer der Materialien zu bestimmen, ist die Definition eines Abbruchkriteriums notwendig. Je nach Bauteilauslegung kann das Wärmeleitmaterial die tragende Rolle in der Wärmeabfuhr der Leistungselektronik darstellen. Eine Reduktion der Wärmeleitfähigkeit um 10% kann somit bereits starke Auswirkungen auf eine effiziente Wärmeabfuhr haben. Deshalb wird als Abbruchkriterium der Erfahrungswert von 10% herangezogen. Ein Lebensdauerversuch gilt somit als beendet, sobald die Wärmeleitfähigkeit um 10% vom Initialwert gefallen ist, siehe Abbildung 6.23.

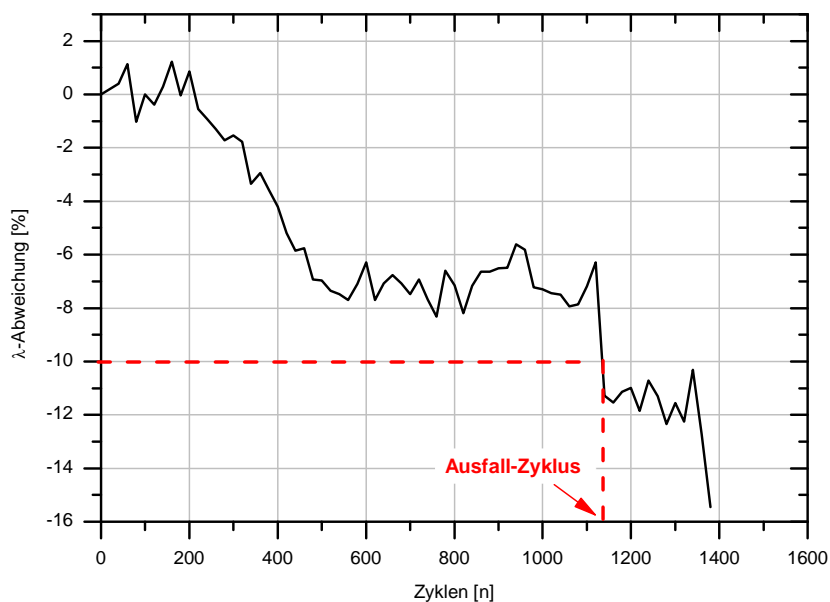


Abbildung 6.23 – Prozentualer Abfall der Wärmeleitfähigkeit über die Zyklen bis zum Abbruch von 10 %.

6.3.1 Einfluss der Dehnung und Materialgrößen

Die Wöhlerversuche zur Bestimmung der Lebensdauer wurden mit einer Schichtdicke von 200µm und einer Dehngeschwindigkeit von 5µm/s durchgeführt. Abbildung 6.24 zeigt die Zyklen bis zum Erreichen des Abbruchkriteriums für die unterschiedlichen Lasthorizonte, in diesem Fall die prozentuale Dehnung.

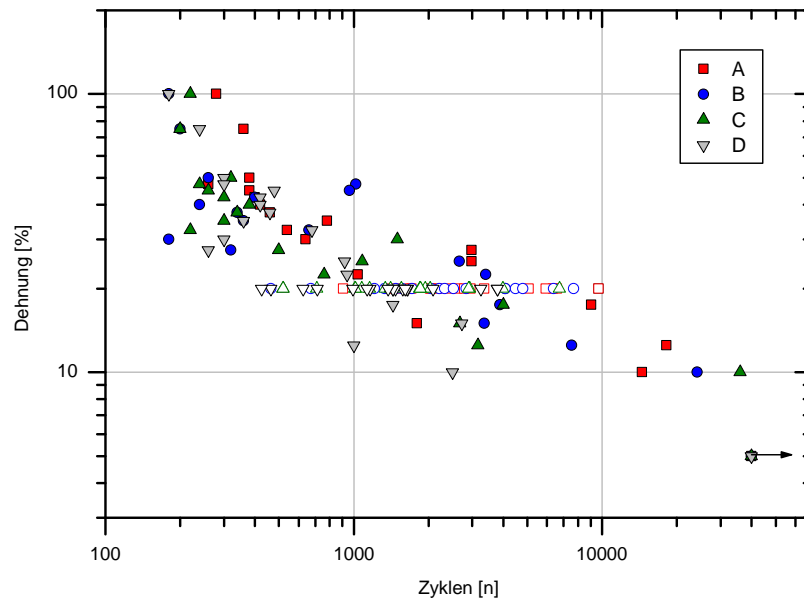


Abbildung 6.24 – Zyklenzahl bis zum Abbruch in Abhängigkeit von der Dehnung.

Die gefüllten Symbole stellen die ermittelten Werte in einem Dehnbereich von 5% bis 100% dar. Oberhalb einer Dehnung von 50% ergibt sich ein annähernd senkrechter Verlauf der Kurven. Dieser Bereich wird in Analogie zur plastischen Ermüdung als Kurzzeitfestigkeitsbereich interpretiert, wobei hier in diesem Sinne nicht von einer Festigkeit gesprochen werden kann. Dieser Bereich wird nicht für die Auswertung der Wöhlerkurven herangezogen. Unter einem Wert von 5% konnten keine Ausfälle detektiert werden und der Versuch wurde nach 40000 Zyklen abgebrochen. Die in Abbildung 6.24 ungefüllten Symbole stellen die Werte zwischen 5% und 50% verschoben auf den Lasthorizont von 20% dar. Mittels der Verschiebung entlang der Regressionsgeraden wird eine Weibullanalyse, wie in Kapitel 3.5 beschrieben, durchgeführt. Die entsprechenden Weibullgeraden sind in Abbildung 6.25 dargestellt. Abbildung 6.26 zeigt die Wöhlerlinien der Pasten A bis D für eine Versagenswahrscheinlichkeit von 50%. Bei einer Dehnung von 5% zeigt die Paste A eine Lebensdauer von über 80000 Zyklen, gefolgt von Paste B mit über 60000 Zyklen. Während Paste C noch eine Lebensdauer von über 50000 Zyklen aufweist, fällt Paste D mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% unterhalb einer Zyklenzahl von 20000 aus. Auf Grund der unterschiedlichen Lebensdauer der einzelnen Pasten bei geringen Dehnungen, ist

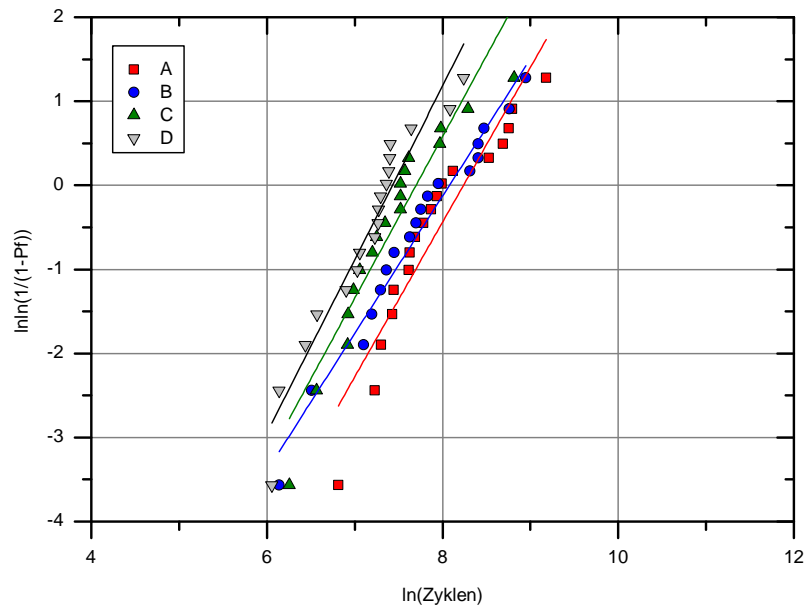


Abbildung 6.25 – Weibullanalyse.

davon auszugehen, dass spezifische Materialgrößen einen Einfluss darauf haben, wie lange das Material einer bestimmten Last standhält.

Für die Korrelation der Lebensdauer mit den Materialeigenschaften sollen folgende Parameter und Überlegungen herangezogen werden. Die Viskosität ist ein Maß für die innere Reibung eines fluiden Systems auf äußerlich wirkende Kräfte^[7]. Somit besitzt ein Material mit einer niedrigeren Viskosität eine geringere innere Reibung und einen geringeren Widerstand. Dies kann wiederum dazu führen, dass Materialien mit geringerer Viskosität mechanischen Bewegungen besser folgen können. Geringere Scherkräfte innerhalb des Materials verursachen daher weniger Separations- und Entmischungseffekte. Eine ähnliche Überlegung gilt für die Fließgrenze. Je höher die Fließgrenze eines Materials, desto größer ist der Widerstand gegen wirkende Kräfte und somit die innere Reibung. Darüber hinaus wird im Folgenden die Lebensdauer mit der Relaxationszeit verglichen. Bei scherverdünnenden Materialien bedeutet eine längere Relaxationszeit, dass der Werkstoff sich über einen längeren Zeitraum in einem Zustand niedrigerer Viskosität befindet. Welchen Einfluss die Viskosität hat, wurde bereits diskutiert. Als letzte Überlegung sei hier die Wirksamkeit von Kapillarkräften genannt. In einer idealen Suspension sind alle Partikel von einem Medium umgeben und Kapillarkräfte spielen eine untergeordnete Rolle. Jedoch

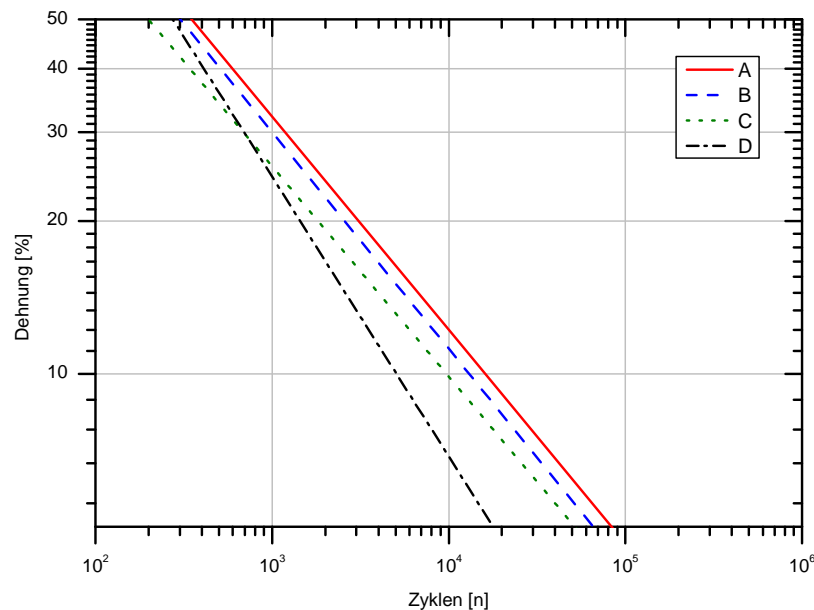


Abbildung 6.26 – Wöhlerkurven der Referenzpasten A bis D mit einer Versagenswahrscheinlichkeit von 50%.

besitzen reale Stoffe Lufteinschlüsse und Mikro-Voids, sodass Kapillarbrücken und -kräfte vermehrt auftreten können und nicht vollends außer Acht gelassen werden dürfen. Höhere Kapillarkräfte zwischen den Füllstoffen vermindern den Effekt der Separation bzw. Entmischung und begünstigen die Lebensdauer.

Abbildung 6.27a zeigt die Viskosität der Wärmeleitpasten und die entsprechende Lebensdauer bei einer Dehnung von 5%. Gemäß des Kurvenverlaufs nimmt die Lebensdauer mit steigender Viskosität exponentiell ab.

Beim Vergleich der Lebensdauer mit der Fließgrenze, siehe Abbildung 6.27b lässt sich folgendes feststellen: Wärmeleitpaste D hat mit 70,8Pa die höchste Fließgrenze und die geringste Lebensdauer. Wärmeleitpaste C besitzt die kleinste Fließgrenze, weist jedoch eine geringere Lebensdauer als Paste A und B auf. Die Pasten A und B besitzen die gleiche Fließgrenze, jedoch unterschiedliche Lebensdauern. Demnach lässt sich zwischen der Fließgrenze und der Lebensdauer keine Korrelation feststellen. Bei Betrachtung der Lebensdauer in Abhängigkeit des Verhältnisses Kapillarkraft zu Radius, zeigt sich, dass mit steigendem Verhältnis die Lebensdauer zunimmt und ab etwa $0,16\mu\text{N}/\mu\text{m}$ ein Plateau erreicht, siehe Abbildung 6.27c. Die Abhängigkeit der Lebensdauer von der Relaxationszeit ist in Abbildung 6.27d dargestellt. Hier ist ein

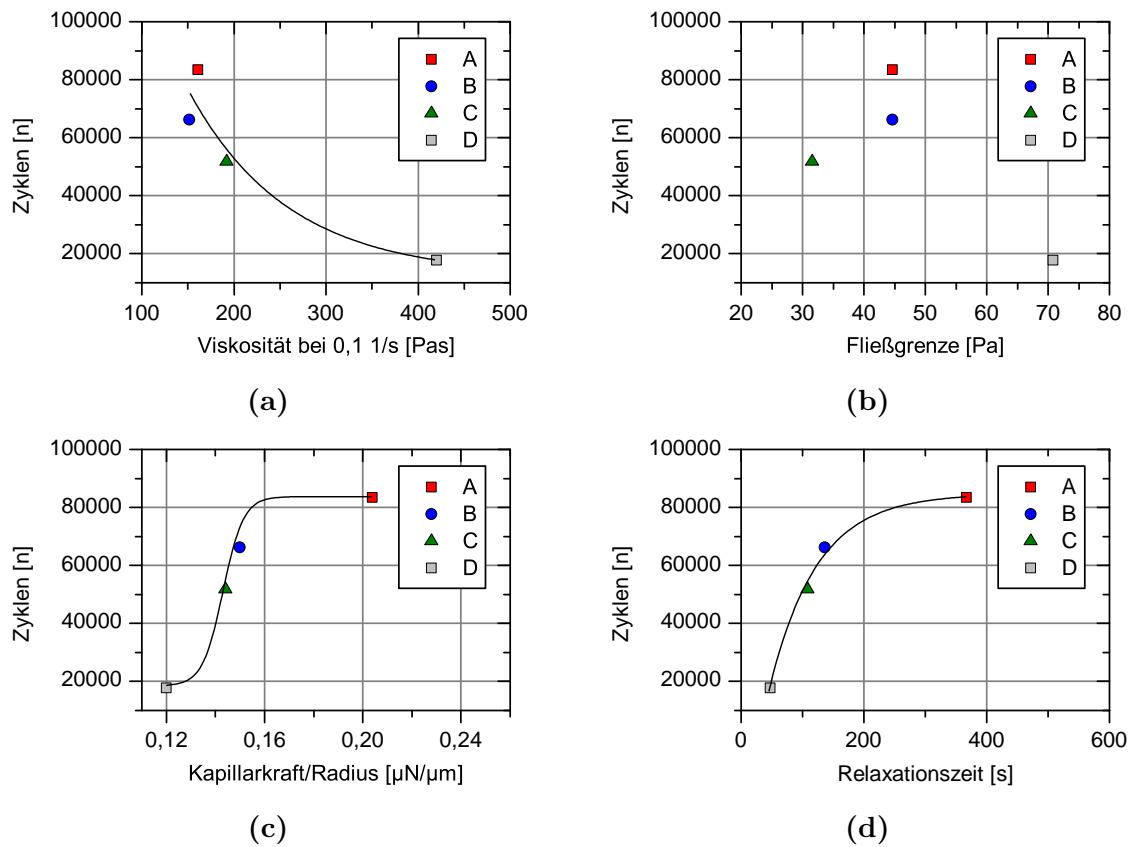


Abbildung 6.27 – Lebensdauer in Abhängigkeit von der Viskosität, Fließgrenze, Kapillarkraft und Relaxationszeit.

eindeutiges exponentielles Verhalten erkennbar. Je geringer die Relaxationszeit desto geringer ist die Lebensdauer der Wärmeleitpaste. Bei Vergleich der Eigenschaften Relaxationszeit und das Verhältnis Kapillarkraft zu Radius lässt sich feststellen, dass mit steigender Kapillarkraft die Relaxationszeit höher ist und umgekehrt. Des Weiteren ist zu erkennen, dass die Pasten mit geringeren Viskositäten höhere Relaxationszeiten aufweisen und somit über einen längeren Zeitraum fließen.

Betrachtet man die Werte der Wöhlerkurven der Abbildung 6.26 im hohen Dehnbereich, so nähern sich die Kurven ähnlichen Zyklenzahlen an. Materialeigenschaften spielen hier somit nur noch eine untergeordnete Rolle und ein weiterer Effekt beeinflusst die Lebensdauer der Pasten. Um herauszufinden was in hohen Dehnbereichen passiert, wurde im Wärmewiderstands-Messstand ein Zugversuch realisiert.

Mit Hilfe eines quasistatischen Zugversuchs kann das Einschnürverhalten auf Grund der Zugspannung charakterisiert werden. Dabei werden während des Zugversuchs alle 10µm Aufnahmen von der Probe erstellt und die Reduktion der Fläche an Hand der Bilder ausgewertet, siehe Abbildung 6.28.

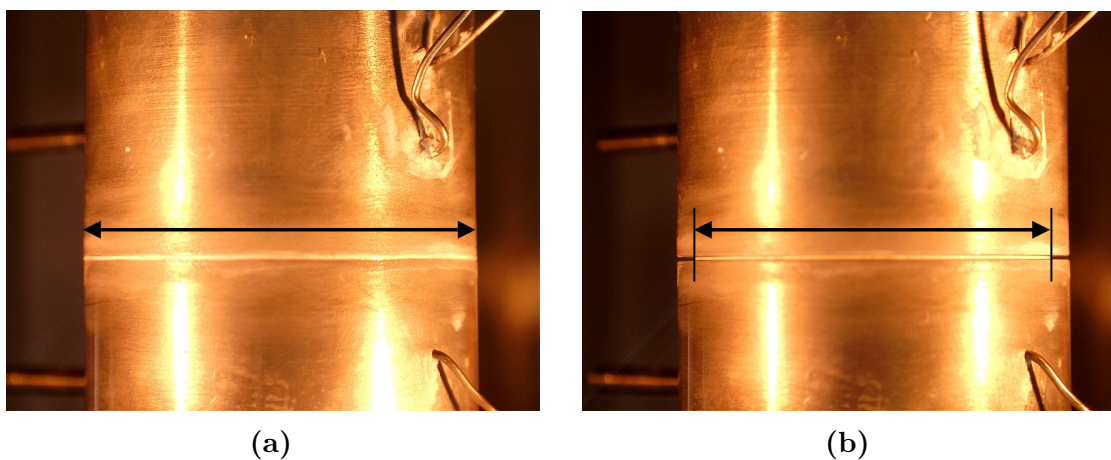


Abbildung 6.28 – Zugversuch. (a) Fläche im Ausgangszustand, (b) verringerte Fläche in Expansion.

Es wird die Annahme getroffen, dass das Material von allen Seiten gleichmäßig einschnürt und seine kreisförmige Anbindungsfläche weitestgehend beibehält. Des Weiteren wird angenommen, dass sich die Paste zunächst wie ein inkompressibles Material, siehe Abbildung 6.29, verhält.

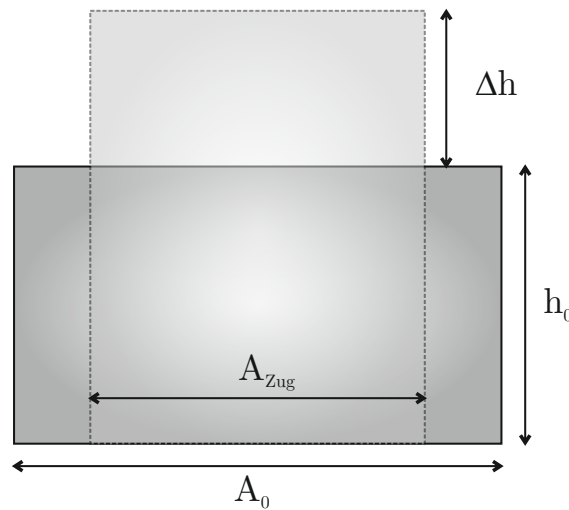


Abbildung 6.29 – Annahme für Berechnung der reduzierten Fläche.

Mit Hilfe von Gleichung 6.8 kann die Reduktion der Anfangsfläche A_0 auf Grund der Schichtdickenerhöhung Δh ermittelt werden. A_{Zug} steht dabei für die reduzierte Fläche und h_0 für die Initialschichtdicke.

$$A_{Zug} = \frac{A_0 h_0}{h_0 + \Delta h} \quad (6.8)$$

Vergleicht man nun die aus den Aufnahmen gemessene reduzierte Fläche mit der berechneten Fläche A_{Zug} , so kann man ab einem gewissen Zeitpunkt eine Abweichung der Kurven voneinander feststellen. Verkleinert sich die ermittelte Fläche nicht oder nur noch geringfügig, während die Schichtdicke weiter steigt, kann dies als Zeitpunkt festgelegt werden, ab welchem die Ausbildung von Lufteinschlüssen eintritt, siehe Abbildung 6.30.

Die Zugversuche zeigen, dass bei einer Dehnung von 50% Luft während der Zugbeanspruchung in allen Materialien eingeschlossen wird. Kann die eingeschlossene Luft bei der Entlastung nicht mehr vollständig herausgedrückt werden, wird das Volumen der Wärmeleitpaste von der Luft verdrängt und die Wärmeleitfähigkeit folglich verringert. Welches Fehlerbild durch solche Lufteinschlüsse tatsächlich auftritt, wird im Verlauf der Arbeit näher untersucht.

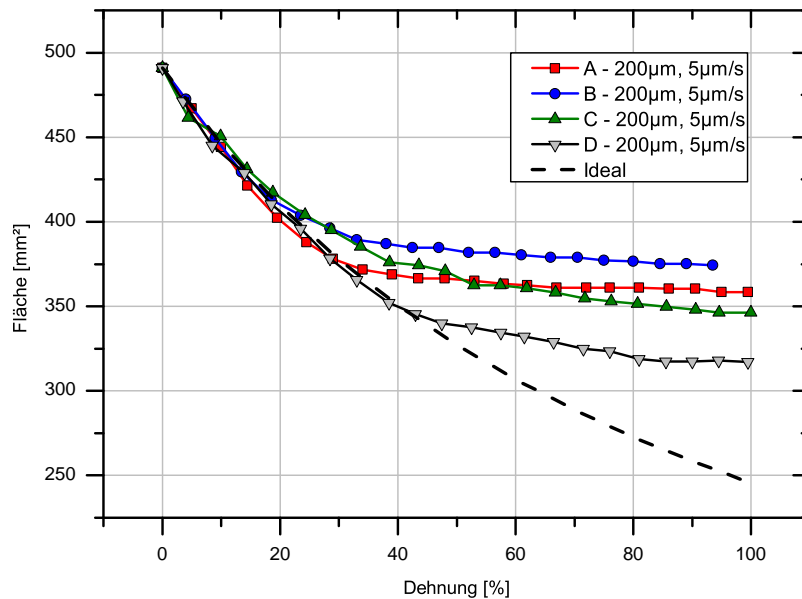


Abbildung 6.30 – Reduktion der Fläche im Zugversuch.

6.3.2 Einfluss der Schichtdicke

Durch Variation der Schichtdicke wird ihr Einfluss auf die Lebensdauer im Folgenden untersucht. Die ermittelten Wöhlerkurven bei einer Dehngeschwindigkeit von $5\mu\text{m/s}$ für die Schichtdicken $100\mu\text{m}$, $200\mu\text{m}$ und $300\mu\text{m}$ können Abbildung 6.31 entnommen werden.

Es ist deutlich erkennbar, dass die Lebensdauer mit größerer Schichtdicke zunimmt. Während die Lebensdauer der Wärmeleitpaste A bei einer Beanspruchung von 5% und einer Schichtdicke von $300\mu\text{m}$ über 130000 Zyklen beträgt, fällt dieser Wert bei einer Schichtdicke von $100\mu\text{m}$ auf etwa 1500 Zyklen. Ähnliches Verhalten spiegelt sich auch bei Wärmeleitpaste D wieder. Hier liegen die jeweiligen Werte bei über 60000 bzw. 1000 Zyklen. Trägt man den Betrag der Wöhler-Steigung gegen die Schichtdicke auf, so erkennt man für beide Pasten einen exponentiellen Anstieg mit fallender Schichtdicke, siehe Abbildung 6.32.

Inwiefern auch hier Luftblasen eine Rolle spielen, soll durch die zuvor beschriebenen Zugversuche an unterschiedlichen Schichtdicken dargestellt werden. Abbildung 6.33 zeigt die Flächenreduktion in Abhängigkeit von der Dehnung für die Schichtdicken $100\mu\text{m}$, $200\mu\text{m}$ und $300\mu\text{m}$. Alle Pasten zeigen ein ähnliches Bild. Die Bildung von

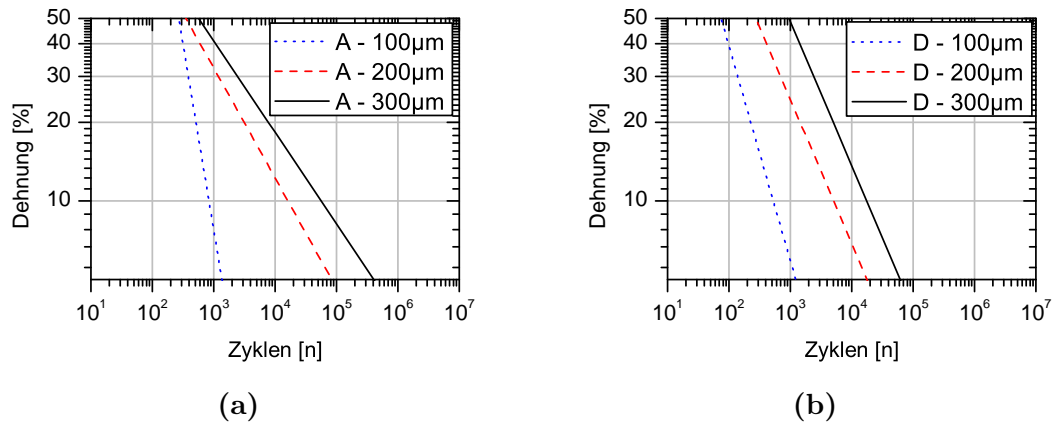


Abbildung 6.31 – Wöhlerkurven der dynamischen Versuche bei den Schichtdicken 100µm, 200µm und 300µm für (a) Paste A, (b) Paste D.

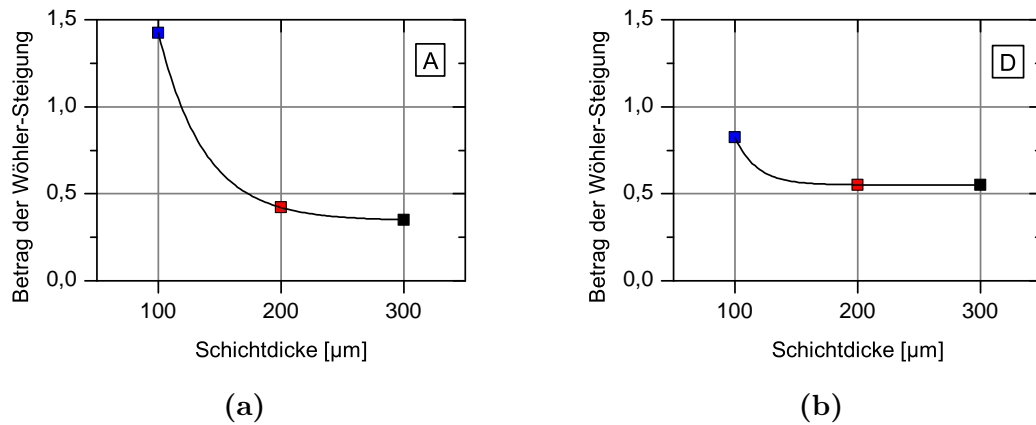


Abbildung 6.32 – Betrag der Wöhler-Steigung in Abhängigkeit von der Schichtdicke für (a) Paste A, (b) Paste D.

Lufteinschlüssen beginnt bei einer Schichtdicke von 100 μm bereits nach etwa 10% bis 20%. Dieser Wert verschiebt sich zu höheren Dehnwerten mit steigender Schichtdicke. Die Materialien A, B und C zeigen eine Abweichung der gemessenen Kurve von der idealen Kurve bei einer Schichtdicke von 200 μm bei ca. 25%, während dieser Wert bei einer Schichtdicke von 300 μm bei über 50% liegt. Für Material D fällt der Unterschied zwischen den Schichtdicken 200 μm und 300 μm geringer aus.

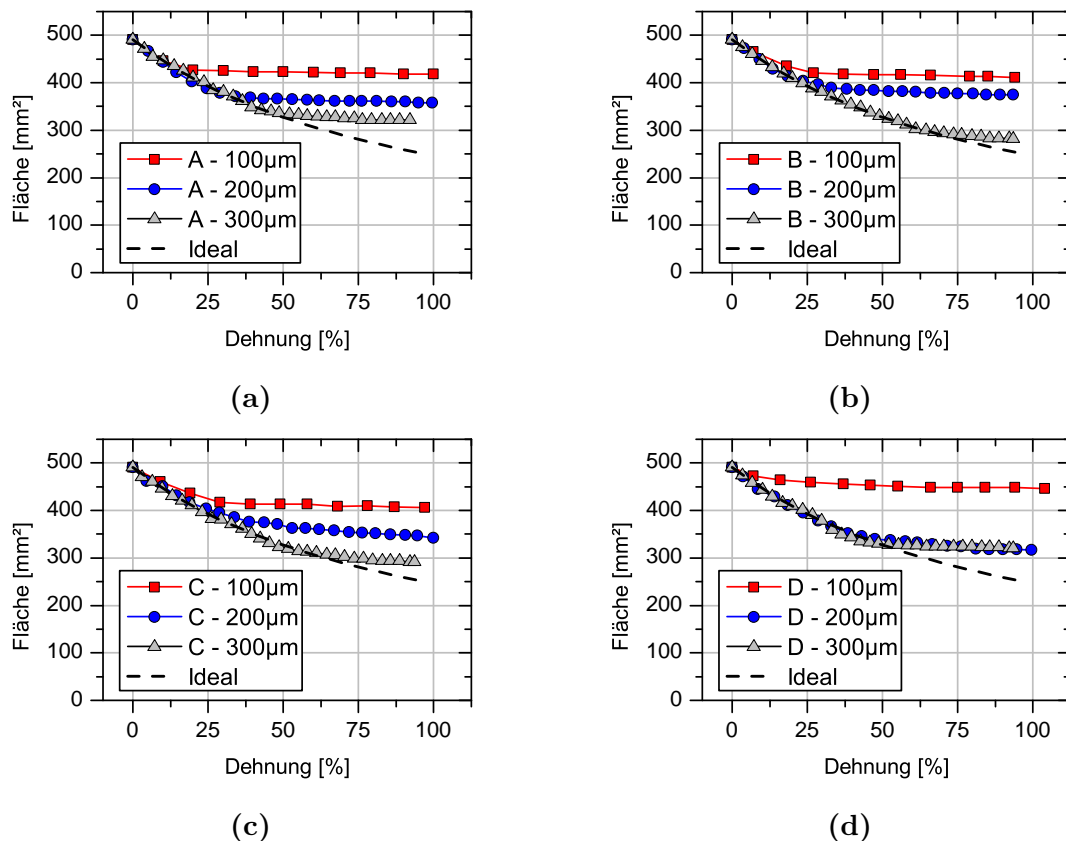


Abbildung 6.33 – Einfluss der Schichtdicke auf die Ausbildung von Lufteschlüssen bei Dehnbeanspruchung für (a) Paste A, (b) Paste B, (c) Paste C, (d) Paste D.

Es fällt auf, dass die Steigung der Wöhlerlinien für die Schichtdicken 200 μm und 300 μm in Paste D ähnliche Werte aufweisen. Bei Vergleich der Abbildung 6.32b mit Abbildung 6.33d lässt sich erkennen, dass der Beginn der Lufteschlüsse für die Schichtdicken 200 μm und 300 μm in einem vergleichbaren Bereich eintritt. Dennoch verschiebt sich die Lebensdauer zu geringeren Werten. Hier spielt neben den Lufteschlüssen möglicherweise ein weiterer Faktor eine Rolle, der die Lebensdauer beeinflusst und hier nicht berücksichtigt wurde. Im Allgemeinen ist jedoch ersichtlich,

dass der Einfluss der Schichtdicke auf die Lebensdauer für Wärmeleitpaste A im Gegensatz zu Paste D ausgeprägter ist.

6.3.3 Einfluss der Geschwindigkeit

Unterschiedliche Anwendungsgebiete und Fügepartner sind Ursache für mechanische Bewegungen mit unter anderem unterschiedlichen Frequenzen bzw. Geschwindigkeiten. Aufgrund dessen wurden dynamische Versuche mit den Geschwindigkeiten $10\mu\text{m/s}$ und $20\mu\text{m/s}$ durchgeführt und mit den bisherigen Experimenten bei $5\mu\text{m/s}$ verglichen. Die Ergebnisse der Wöhler-Versuche in Abhängigkeit von der Dehngeschwindigkeit für die Wärmeleitpasten A und D können der Abbildung 6.34 entnommen werden.

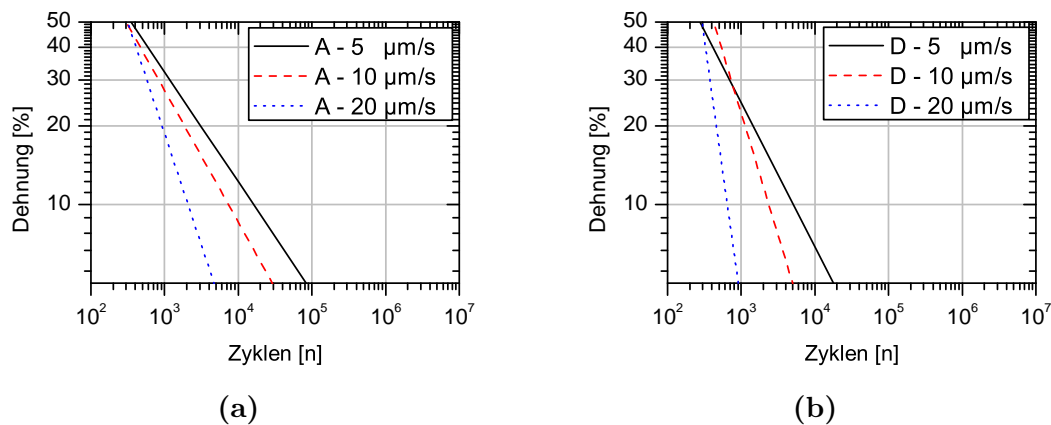


Abbildung 6.34 – Wöhlerkurven der dynamischen Versuche bei den Dehngeschwindigkeiten $5\mu\text{m/s}$, $10\mu\text{m/s}$ und $20\mu\text{m/s}$ für (a) Wärmeleitpasten A, (b) Wärmeleitpaste D.

Die Wöhlerlinien zeigen für beide Pasten eine Veränderung der Steigung in Abhängigkeit der Schichtdicke. Paste A zeigt bei einer Geschwindigkeit von $5\mu\text{m/s}$ und 5% Dehnung eine Lebensdauer von etwa 80000 Zyklen. Dieser Wert fällt auf circa 50000 Zyklen bei einer Geschwindigkeit von $20\mu\text{m/s}$. Für Paste D reduziert sich der Wert von 20000 Zyklen auf knapp 1000 Zyklen. Bei Betrachtung des Betrags der Wöhlersteigung ist auch hier ein exponentielles Verhalten zu sehen, siehe Abbildung 6.35.

Die Geschwindigkeit wirkt sich in der Veränderung der Lebensdauer in Paste D im Vergleich zu Paste A stärker aus. Abbildung 6.36 zeigt die Ergebnisse der Zugversuche

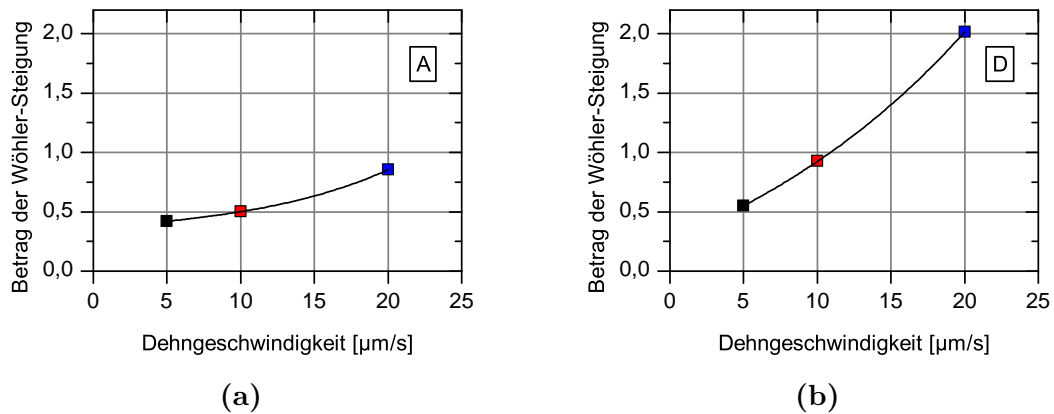


Abbildung 6.35 – Betrag der Wöhler-Steigung in Abhängigkeit von der Dehngeschwindigkeit für (a) Wärmeleitpasten A, (b) Wärmeleitpaste D.

und damit den Beginn der Ausbildung von Luftblasen in Abhängigkeit von der Dehngeschwindigkeit.

Paste A und B weisen keinen, während Paste C und D einen geringen Einfluss der Dehngeschwindigkeit auf die Ausbildung von Lufteinschlüssen aufweisen. Dennoch lässt sich aus den Wöhler-Ergebnissen deuten, dass bei höheren Dehngeschwindigkeiten ein weiterer Effekt die Lebensdauer beeinflusst. Hierbei kann es sich um frühzeitigere Entmischungs- bzw. Separationseffekte handeln, die durch steigende Scherkräfte auf Grund der höheren Geschwindigkeiten entstehen.

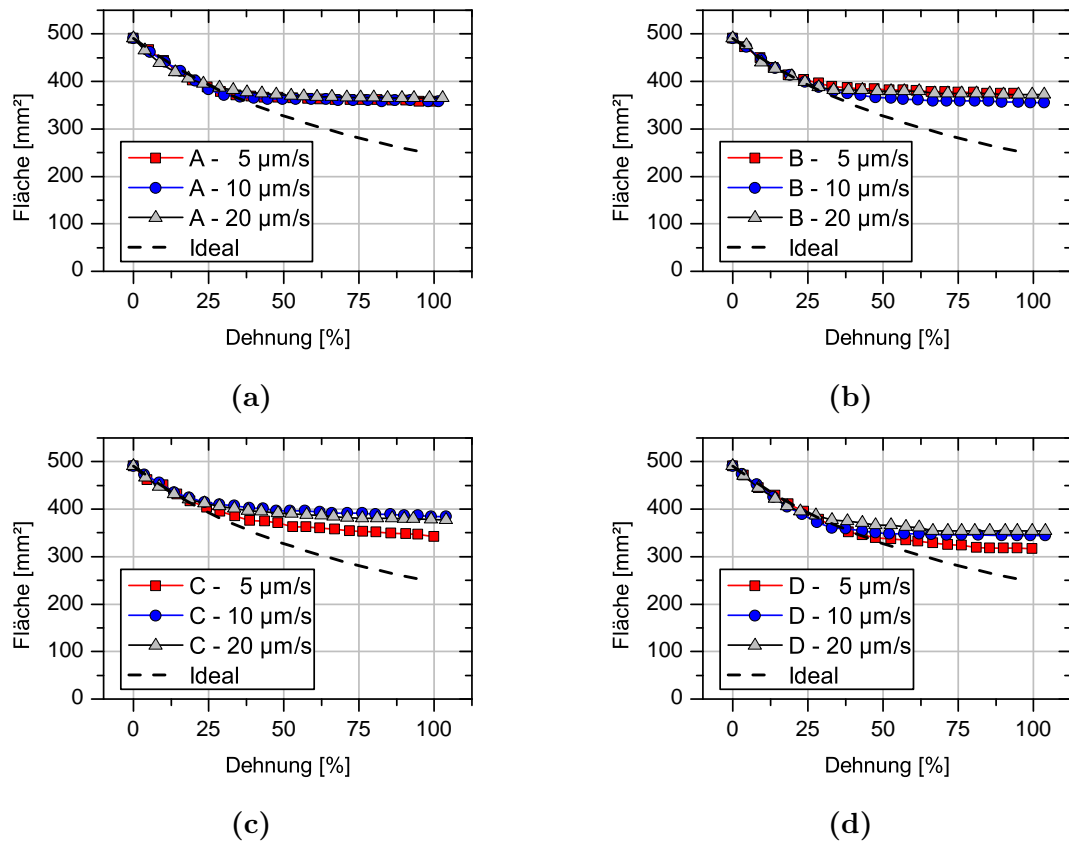


Abbildung 6.36 – Einfluss der Geschwindigkeit auf die Ausbildung von Lufteinschlüssen bei Dehnbeanspruchung für (a) Paste A, (b) Paste B, (c) Paste C, (d) Paste D.

6.3.4 Einfluss der Auslagerungstemperatur und -zeit

Wie bereits in Kapitel 6.1.2.4 gezeigt, tritt eine Versprödung des Materials bzw. eine Erhöhung der Viskosität nach thermischer Auslagerung auf. Welchen Einfluss diese Viskositätserhöhung auf die Lebensdauer hat, soll im Folgenden an Hand der Pasten A und D untersucht werden. Hierzu wurden die ausgelagerten Materialien mittels des Wärmewiderstandsmesstands zyklisch beansprucht und die Veränderung der Wärmeleitfähigkeit über die Zyklen detektiert. Die entsprechenden Wöhlerlinien für die Auslagerung bei 120°C, 135°C und 150°C für jeweils 500h, 1000h und 2000h können für Paste A der Abbildung 6.37 entnommen werden.

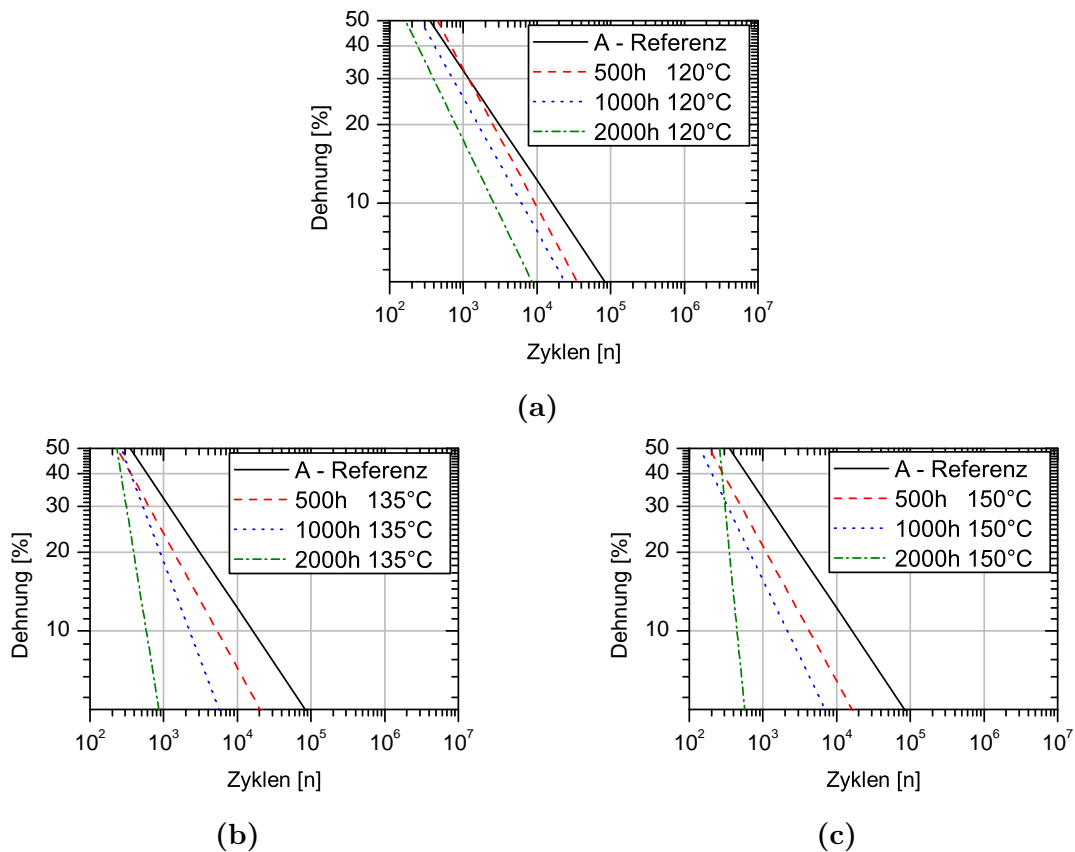


Abbildung 6.37 – Wöhlerkurven der Paste A für Referenz, 500h, 1000h und 2000h Lagerung bei (a) 120°C, (b) 135°C, (c) 150°C.

Nach einer Auslagerung bei 120°C für 500h lässt sich bereits eine reduzierte Lebensdauer feststellen. Bei einer Dehnung von 5% fällt die Lebensdauer von ursprünglich über 80000 Zyklen auf etwa 40000 Zyklen. Nach einer 2000-stündigen Auslagerung

liegt dieser Wert bei unter 10000 Zyklen. Eine ähnliche Abhängigkeit zeigt sich auch bei einer Auslagerungstemperatur von 135°C, wobei hier nach 2000h die Lebensdauer bei einer Dehnung von 5% auf unter 1000 Zyklen fällt. Nach 2000h 150°C liegt der 5 %-Wert bei nur noch knapp 600 Zyklen. Es wird deutlich, dass nicht nur die Temperatur, sondern auch die Auslagerungszeit einen großen Einfluss auf die thermische Degradation der Wärmeleitpaste hat. Abbildung 6.38 liefert die Ergebnisse der Wärmeleitpaste D. Die Lebensdauer reduziert sich nach 500h bei 120°C von ursprünglich 20000 auf 10000 Zyklen. Nach 1000h liegt der Wert bei etwa 6000 Zyklen und verändert sich auch nach einer Auslagerung von 2000h nicht weiter. Nach 2000h bei 135°C bzw. 150°C liegen die Werte im Gegensatz zu Paste A immer noch bei über einem Wert von 1000 Zyklen.

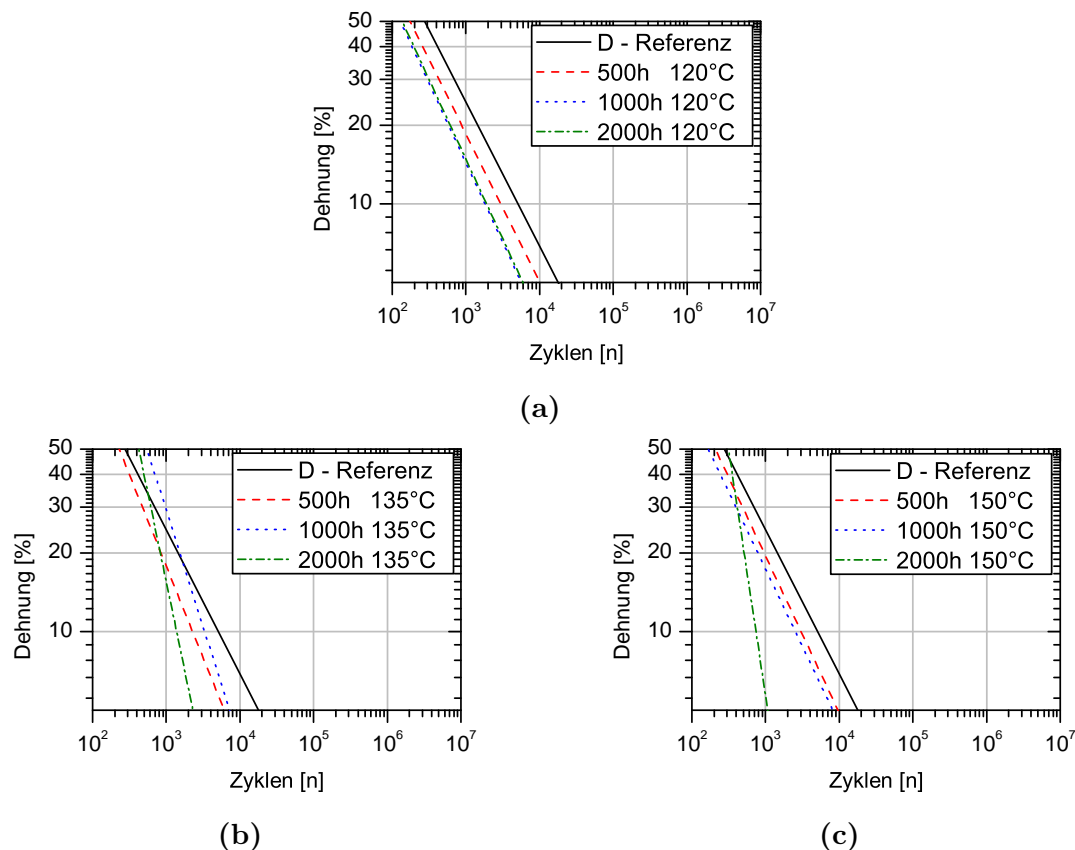


Abbildung 6.38 – Wöhlerkurven der Paste D für Referenz, 500h, 1000h und 2000h Auslagerung bei (a) 120°C, (b) 135°C, (c) 150°C.

Trägt man den Betrag der Wöhler-Steigung gegen die Auslagerungszeit bzw. Auslagerungstemperatur auf, erhält man die Ergebnisse aus Abbildung 6.39 bzw. Abbildung 6.40.

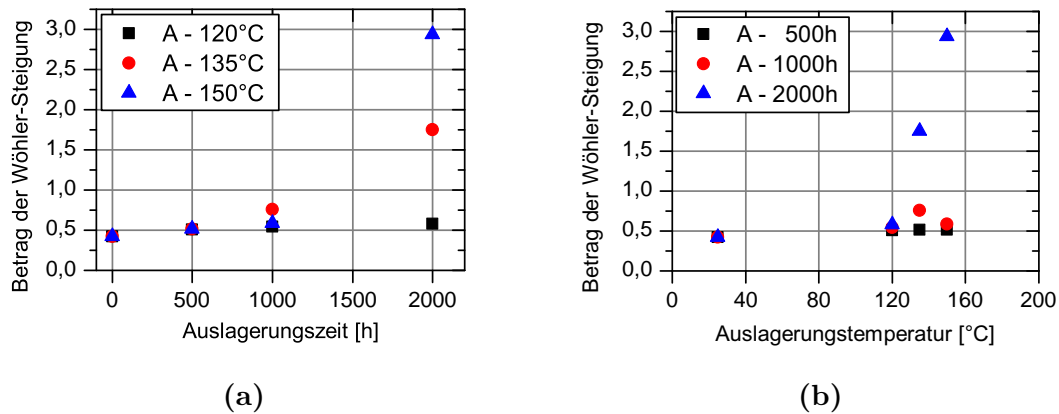


Abbildung 6.39 – Veränderung der Wöhler-Steigung für Paste A in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit und -temperatur.

Bei einer Auslagerungszeit von 500h ist in der Wöhler-Steigung kein Einfluss der Temperatur erkennbar, siehe Abbildung 6.39a. Ab einer Auslagerungszeit von 1000h ist der Beginn einer Temperaturabhängigkeit zu erkennen und zeigt sich deutlich nach 2000h. Während der Wert bei 120°C bei etwa 0,6 liegt, erhöht sich die Steigung auf ca. 3,0 bei 150°C. An Hand des Verlaufs in Abbildung 6.39a ist eine exponentielle Temperaturabhängigkeit festzustellen. Abbildung 6.39b zeigt die Veränderung der Wöhler-Steigung in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur und verdeutlicht nochmals den kritischen Anstieg der Wöhlerkurven verbunden mit einer Verkürzung der Lebensdauer insbesondere ab einer Temperatur von 135°C. Ein ähnliches Verhalten liefern auch die Ergebnisse der Wärmeleitpaste D, siehe Abbildung 6.40. Bei Vergleich der Abweichungen der einzelnen Steigungen bei einer Auslagerungszeit von 2000h bzw. einer Auslagerungstemperatur von 150°C für beide Pasten ist ersichtlich, dass diese für Material D geringer ausfallen. Wie auch aus bisherigen Erkenntnissen zeigt Wärmeleitpaste D im Vergleich zur Paste A hier ebenso eine bessere Temperaturstabilität.

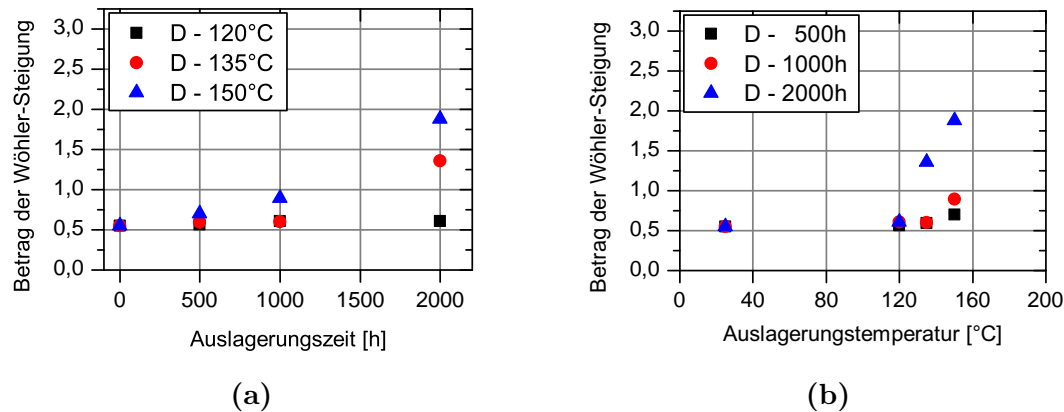


Abbildung 6.40 – Betrag der Wöhler-Steigung für Paste D in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit und -temperatur.

6.4 Mikroskopie an transparenten Substraten

Für die weitere Charakterisierung des Materialverhaltens bei hoher Beanspruchung, wurden die Pasten A und D zwischen transparenten Substraten appliziert und Mikroskopieaufnahmen aus der oberen Perspektive während und nach der dynamischen Beanspruchung erstellt, siehe Abbildung 6.41b. Die Realisierung der dynamischen Bewegung erfolgt mittels eines Piezotisches, siehe Abbildung 6.41a.

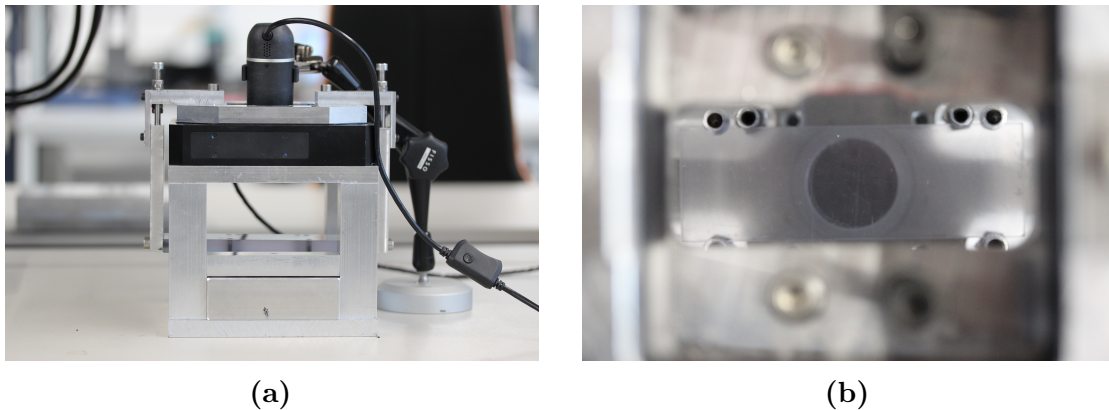


Abbildung 6.41 – (a) Aufbau zur Untersuchung der Materialstruktur an transparenten Substraten, (b) Perspektive der Kamera von oben.

Abbildung 6.42 stellt die Aufnahmen der Paste A nach 0, 100, 200 und 300 Zyklen dar. Zu Beginn weist die Paste keine sichtbaren Inhomogenitäten auf, siehe Abbildung 6.42a. Lufteinschlüsse oder Partikelagglomerationen sind nicht nachweisbar.

Bereits nach 100 Zyklen bilden sich Zweige höherer Dichte aus, was darauf hindeutet, dass Agglomerationen stattgefunden haben, siehe Abbildung 6.42b. Nach 200 und 300 Zyklen entstehen nahe den Partikelansammlungen Luftblasen, siehe Abbildung 6.42c und Abbildung 6.42d. Während Partikelansammlungen zur Zerstörung von Wärmeleitpfaden führen, verdrängen Lufteinschlüsse Material aus der Verbindung. Beides führt dazu, dass weniger Wärme über die Wärmeleitpaste abgeführt werden kann.

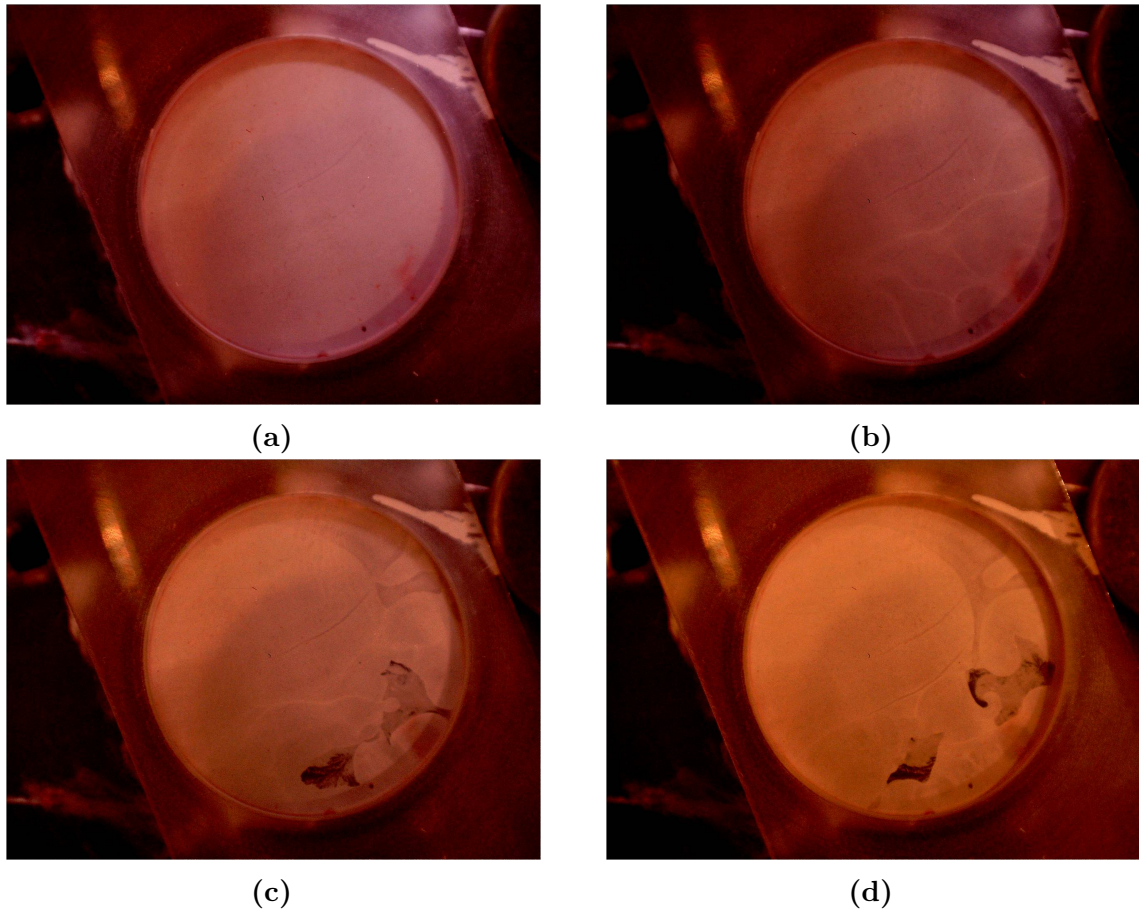


Abbildung 6.42 – Paste A nach dynamischer Belastung bei 75% Dehnung. (a) 0 Zyklen, (b) 100 Zyklen, (c) 200 Zyklen, (d) 300 Zyklen.

Gleiches Verhalten zeigt auch Paste D, siehe Abbildung 6.43, weshalb hier angenommen wird, dass dies auch auf die Pasten B und C übertragbar ist.

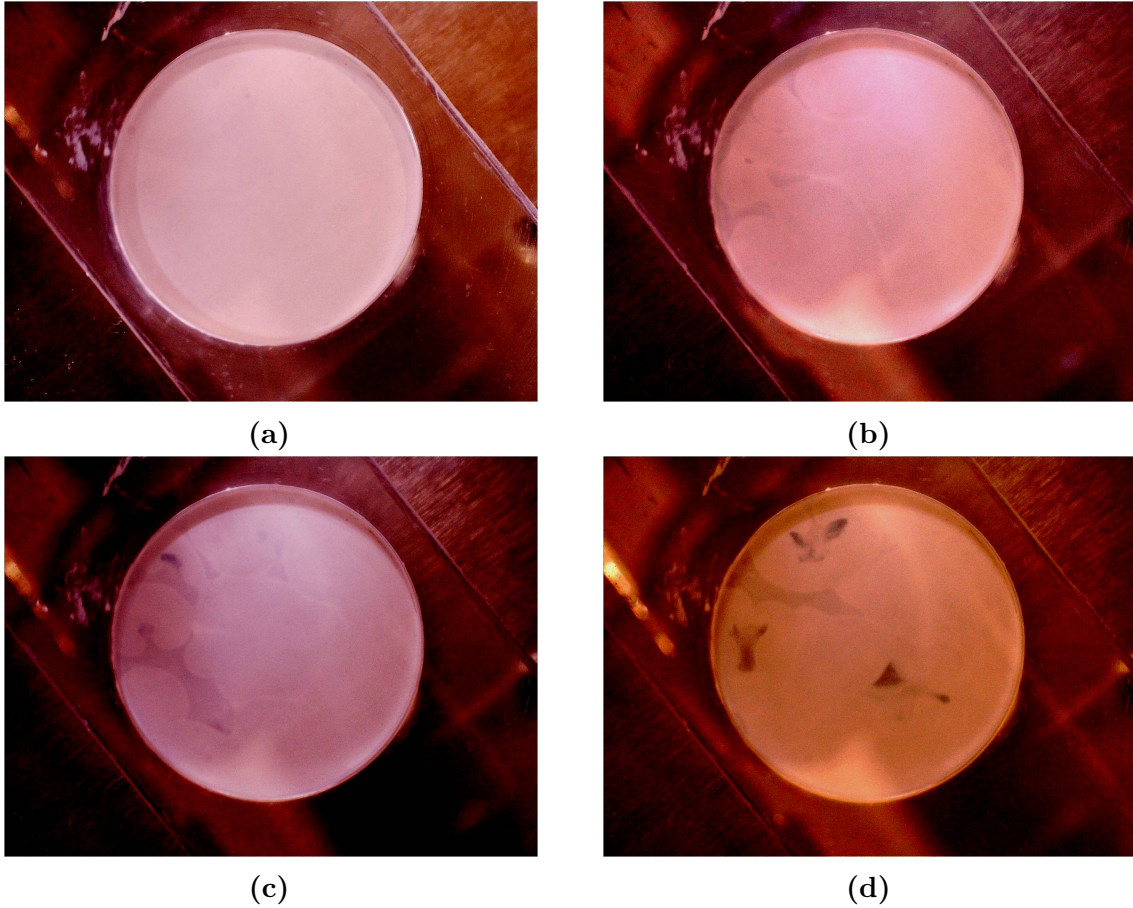


Abbildung 6.43 – Paste D nach dynamischer Belastung bei 75% Dehnung. (a) 0 Zyklen, (b) 100 Zyklen, (c) 200 Zyklen, (d) 300 Zyklen.

Abbildung 6.44a und Abbildung 6.44c zeigen Paste A und D im gedehnten Zustand während des Experiments. Die sich auf Grund der Dehnung und Scherung ausbreitenden Lufteinschlüsse bzw. -kanäle sind klar erkennbar. Bei Betrachtung der Abbildung 6.44b und Abbildung 6.44d, welche die Pasten wieder im unbelasteten Zustand zeigen, sind Partikelagglomerationen in den Bereichen, in welchen sich zuvor die Luftkanäle befunden haben, nun deutlich sehen. Partikelansammlungen treten somit vermehrt in den Bereichen auf, in welchen die Paste durch auftretende Scherkräfte stark beeinflusst wurde.

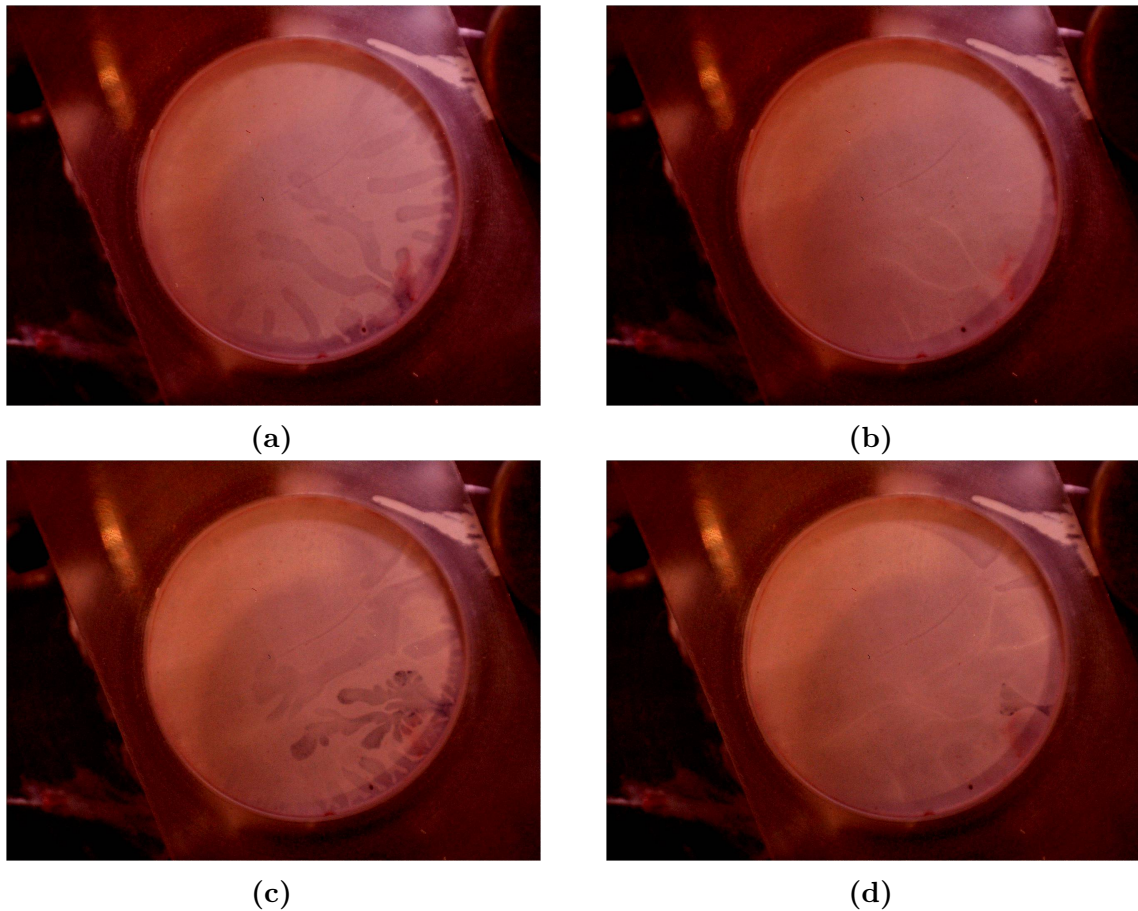


Abbildung 6.44 – (a) Bildung von Lufteinschlüssen durch Dehnung, (b) Partikelagglomeration im Grundzustand im Bereich entstehender Lufteinschlüsse.

6.5 Computertomographische Analyse

Die Computertomographie dient der Strukturanalyse der Wärmeleitpasten nach dynamischer Beanspruchung und erweitert die Erkenntnisse der Mikroskopie an transparenten Substraten, siehe Kapitel 6.4. Es werden zwei Methoden für die CT-Analysen angewendet. Zum einen werden Widerstandsmessungen mit Hilfe der in Abbildung 5.6b gezeigten Einlegeteile durchgeführt und nach Erreichen des Abbruchkriteriums mittels der Computertomographie analysiert. Zum anderen erfolgt die Durchführung von Insitu-Messungen. Mit Hilfe eines speziellen Aufbaus, wird das Material in der CT-Anlage dynamisch belastet und CT-Scans im Ausgangszustand und nach 100 Zyklen erstellt.

6.5.1 CT-Analyse nach dynamischen Wärmewiderstandsversuchen

Die Nutzung der Einsätze in der Widerstandsmessung ermöglicht es, die Probe nach Erreichen des Abbruchkriteriums zerstörungsfrei auszubauen und mittels der Computertomographie weiter zu analysieren. Die Aufnahmen an transparenten Substraten bei geringen Dehnungen haben keine optisch sichtbaren Veränderungen gezeigt und wurden deshalb im vorgangehenden Kapitel nicht aufgeführt. Aufgrund dessen wurde eine Probe, welche innerhalb der Widerstandsmessung mit einer geringen Dehnung von 10% Prozent belastet wurde und das Abbruchkriterium erreicht hat, mit Hilfe der Computertomographie untersucht. Abbildung 6.45b zeigt im Gegensatz zu der unbelasteten Probe, siehe Abbildung 6.45a, fließförmige Dichteunterschiede. Helle Grauwerte weisen auf Bereiche höherer und dunkle Grauwerte auf Bereiche niedrigerer Dichte hin. Des Weiteren stellen schwarze Bereiche Lufteinschlüsse bzw. Poren im Material dar.

Darüber hinaus lässt sich feststellen, dass sich Poren überwiegend in Bereichen niedriger Dichte bilden. In diesen Bereichen zeigt die Paste lokal veränderte Materialeigenschaften. Eine niedrigere Dichte deutet auf einen geringeren Füllstoffgehalt und somit auf geringere Viskositäten hin. Dies kann dazu führen, dass sich Luftblasen bevorzugt in diesen Bereichen bilden.

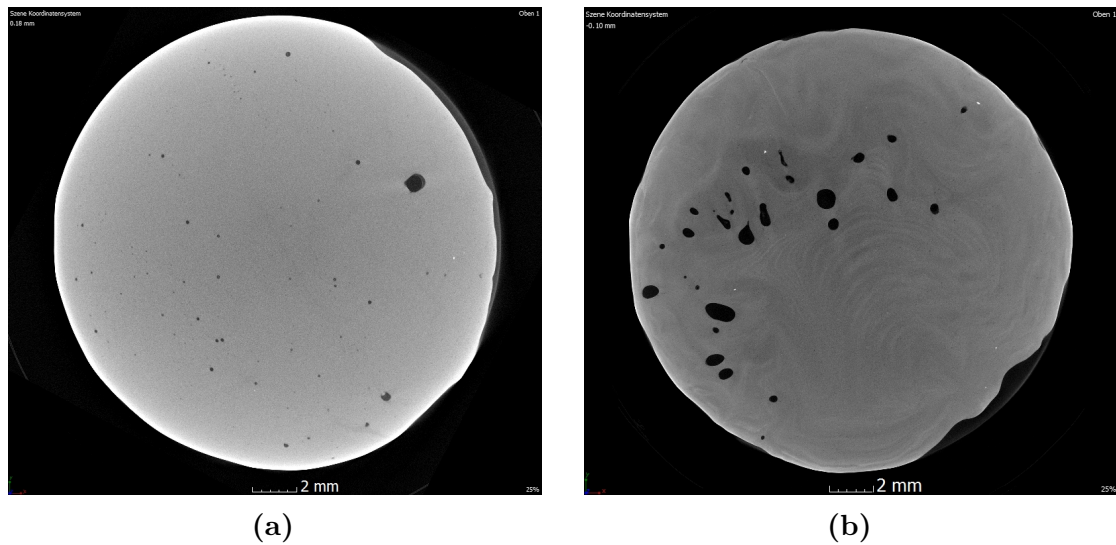


Abbildung 6.45 – CT-Scan der Paste A (a) unbelasteter Zustand, (b) Zustand nach dynamischer Belastung bei 10% Dehnung.

Abbildung 6.46a zeigt die Paste A nach einer dynamischen Belastung von 50%. Der schwarze Bereich deutet auf fehlendes Material in der Verbindung. Der Fehlermechanismus Pump-Out ist hier somit eingetreten. Des Weiteren ist ersichtlich, dass auch hier Partikelagglomerationen, wie bereits an Hand der transparenten Substrate gezeigt werden konnte, entstehen. In der Seitenansicht, siehe Abbildung 6.46b, ist eine deutliche Phasenseparation zu erkennen. Eine geringe Lebensdauer bei hohen Belastungen kann daher zum einen durch das fehlende Material in der Verbindung und zum anderen durch die Phasenseparation erklärt werden.

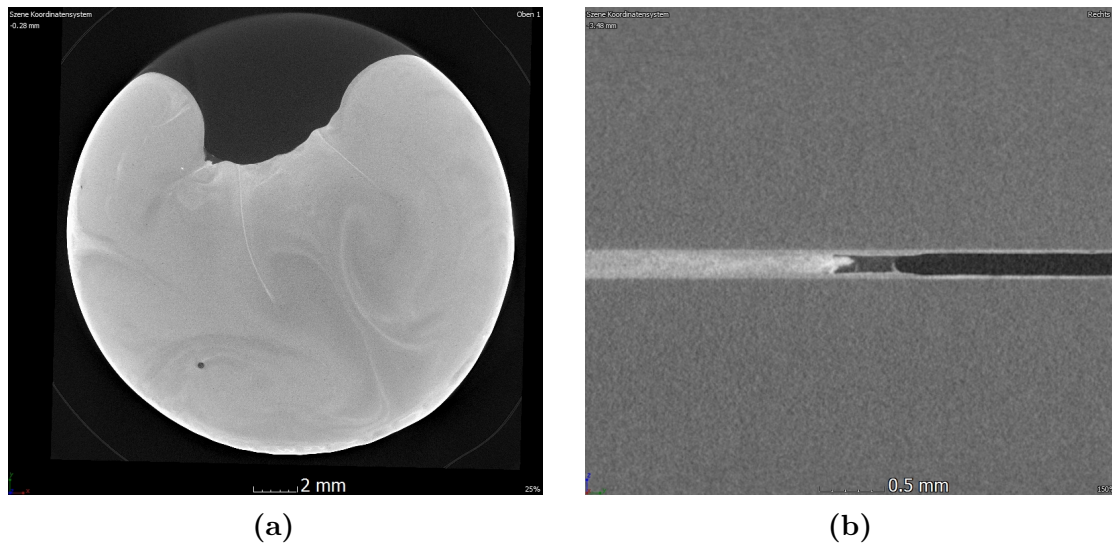


Abbildung 6.46 – CT-Scan der Paste A nach dynamischer Belastung bei 50% Dehnung
(a) Perspektive oben, (b) Perspektive rechts.

6.5.2 Insitu-Computertomographie

Für die Insitu-Messung wurde der Aufbau aus Abbildung 5.9a eingesetzt. Zwei Platten werden hierfür in die Zug-Druck-Einrichtung der CT-Anlage eingespannt und das Material dazwischen appliziert. Die Platten wurden so konstruiert, dass sich eine Schichtdicke von 200µm einstellt, sobald man diese auf Anschlag fährt, siehe Abbildung 6.47.

Die Schichtdicke kann über das Live-Bild der Röntgenanlage gemessen und überprüft werden.

Abbildung 6.48a zeigt Wärmeleitpaste A im Ausgangszustand. Bis auf die in der Probe vorhandenen Poren ist das Material homogen bzw. sind die Füllstoffe gleichmäßig verteilt. Nach 100 Zyklen sind erste linienförmige Agglomerationen zu sehen, siehe Abbildung 6.48b. Dies konnte bereits mit Hilfe der Experimente an transparenten Substraten gezeigt und die Ausbildung von Partikelanhäufungen somit nochmals bestätigt werden.

Abbildung 6.49a zeigt den Ausgangszustand einer bei 150°C für 2000h ausgelagerten Probe. Hier sind bereits zu Beginn Inhomogenitäten in Form von Dichteunterschieden erkennbar. Die Porenanzahl und -größe steigt um ein Vielfaches nach 100 Belastungszyklen, siehe Abbildung 6.49b.

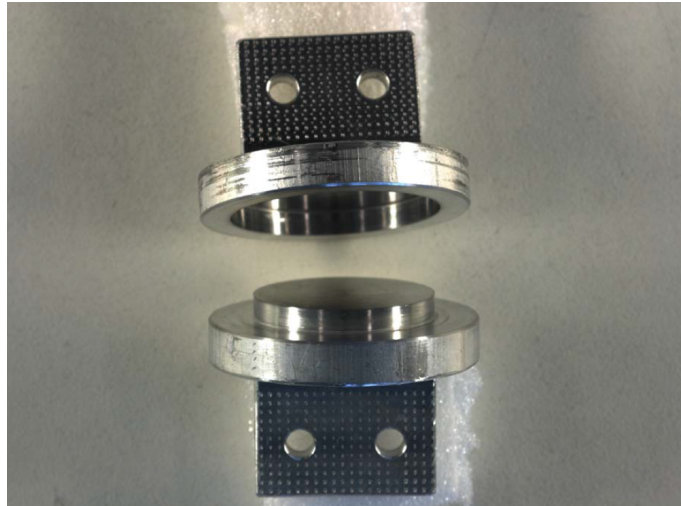
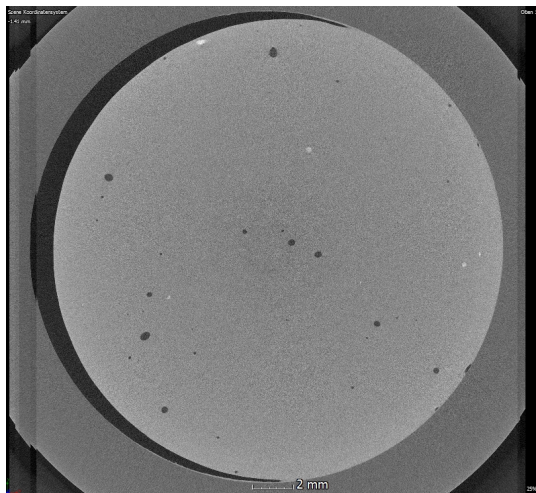
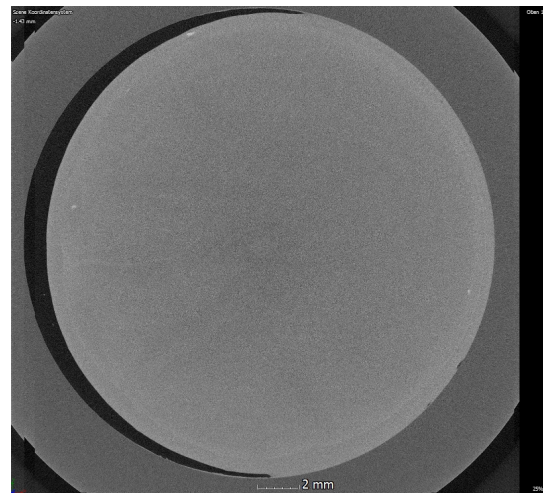


Abbildung 6.47 – Eingespannte Platten für Insitu-CT-Messungen.



(a)



(b)

Abbildung 6.48 – Referenzprobe Paste A (a) Ausgangszustand, (b) Zustand nach 100 Zyklen.

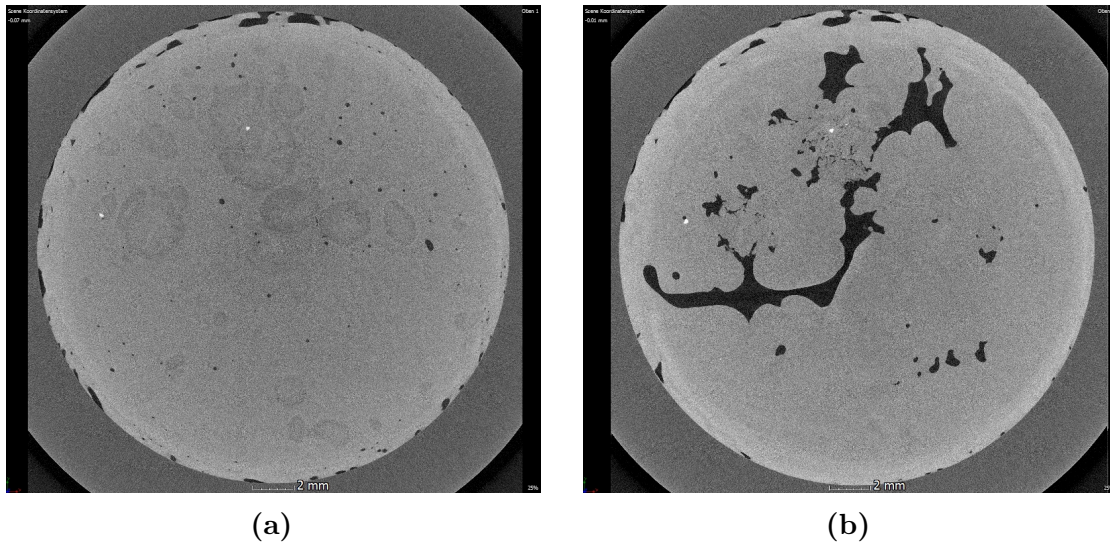


Abbildung 6.49 – Probe A nach 2000h 150°C-Lagerung. (a) Ausgangszustand, (b) Zustand nach 100 Zyklen.

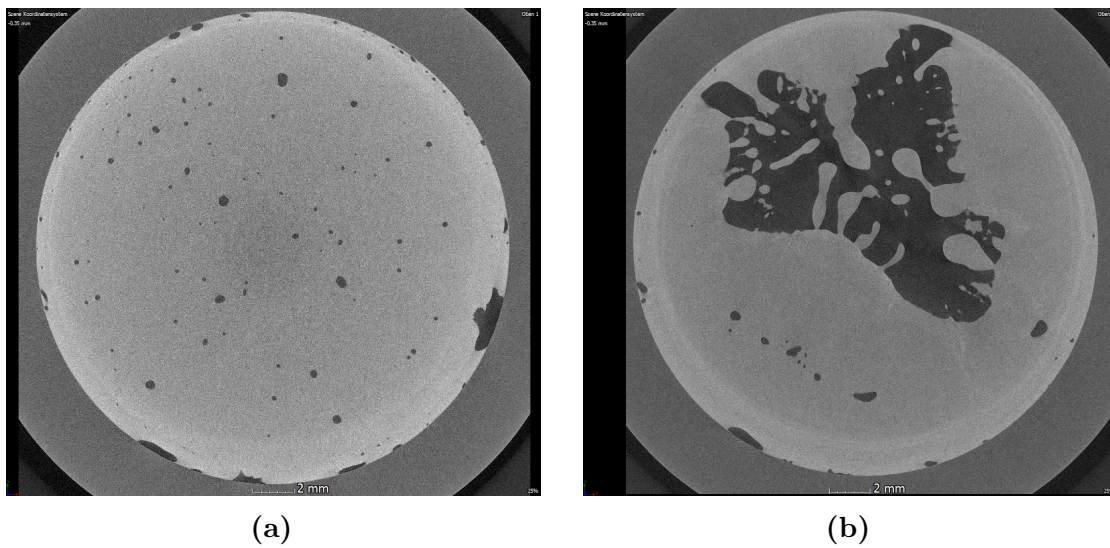


Abbildung 6.50 – Probe D nach 2000h 150°C-Lagerung. (a) Ausgangszustand, (b) Zustand nach 100 Zyklen.

In Paste D sind nach der Auslagerung Poren zu sehen, siehe Abbildung 6.50a. Auf Grund der temperaturstabileren Eigenschaften sind Inhomogenitäten und Dichteunterschiede nicht deutlich erkennbar. Nach 100 Zyklen, siehe Abbildung 6.50b zeigt jedoch auch Paste D ein inhomogenes Bild und große Bereiche von Lufteinschlüssen, was die Reduktion der Wärmeleitfähigkeit verursacht. Die Wöhlerversuche der gealterten Pasten zeigen bereits den Einfluss der Temperatur auf die Lebensdauer. Anhand der CT-Aufnahmen nach bereits 100 Zyklen wird nun deutlich, welcher Fehlermechanismus durch die thermische Alterung hervorgerufen wird.

6.6 Laserdiffraktometrie an Ausfallteilen

Wie in Kapitel 4 bereits erwähnt, können mechanische Einflüsse eine Partikelumverteilung bzw. Partikelgrößenseparation verursachen. Um zu analysieren, ob auch hier eine Partikelumverteilung auftritt, wurden nach den dynamischen Versuchen Proben aus unterschiedlichen Bereichen entnommen und mittels der Laserdiffraktometrie untersucht. Abbildung 6.51 zeigt die Bereiche der Probenentnahme. Dabei handelt es sich zum einen um Probenmaterial, das auf Grund des Pump-Out Effekts herausgedrückt wurde, siehe Abbildung 6.51a (Bereich 1). Zum anderen wurde Material aus versprödeten Bereichen in der Verbindung entnommen, siehe Abbildung 6.51b (Bereich 2). Diese werden anschließend mit der Referenzprobe verglichen.

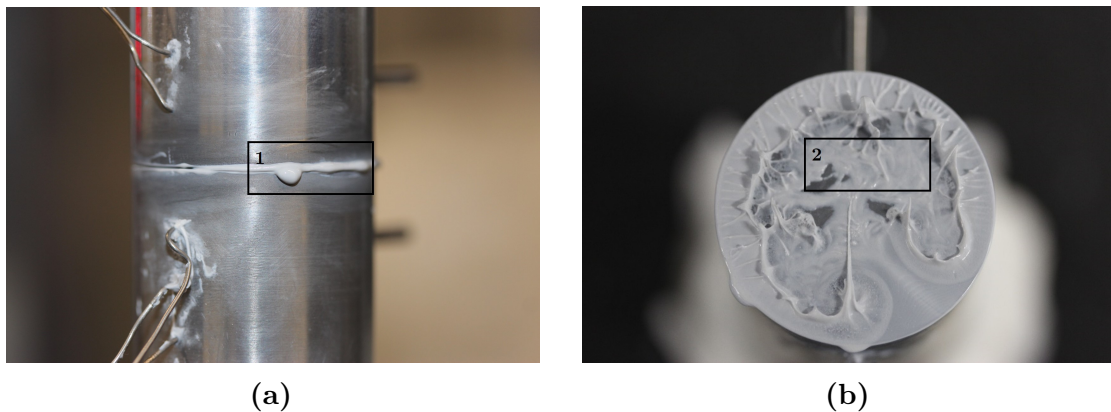


Abbildung 6.51 – Probenentnahme für die Analyse in der Laserdiffraktometrie. (a) Pump-Out (Bereich 1), (b) Versprödung (Bereich 2).

Da bei geringen Dehnungen kein Pump-Out auftritt, wurde für den Bereich 1 eine Probe aus dem Randbereich in der Verbindung entnommen. Die Ergebnisse der

Partikelgrößenanalyse der Paste A nach einer dynamischen Belastung von 20% sind in Abbildung 6.52a dargestellt. Es zeigt den Volumenanteil des jeweiligen Partikeldurchmessers für die Referenz, Bereich 1 und Bereich 2. Zwischen den Bereichen 1 und 2, sowie der Referenz sind keine großen Unterschiede zu erkennen. Die Ursache liegt darin, dass das Fehlerbild bei geringer dynamischer Belastung nicht durch Pump-Out und Versprödung gekennzeichnet wird. Es handelt sich hierbei lediglich um feine fließförmige Partikelansammlungen und lassen sich bedingt durch die Probenentnahme innerhalb der Bereiche 1 und 2 nicht unterscheiden. Ein ähnliches Bild zeigt sich in Paste D, siehe Abbildung 6.52b. Der Volumenanteil ab einem Partikeldurchmesser von $3\mu\text{m}$ lässt sich für Referenz und den Bereichen 1 und 2 kaum unterscheiden. Geringe Unterschiede im Volumenanteil lassen sich lediglich bei kleinen Partikeldurchmessern unter $3\mu\text{m}$ erkennen.

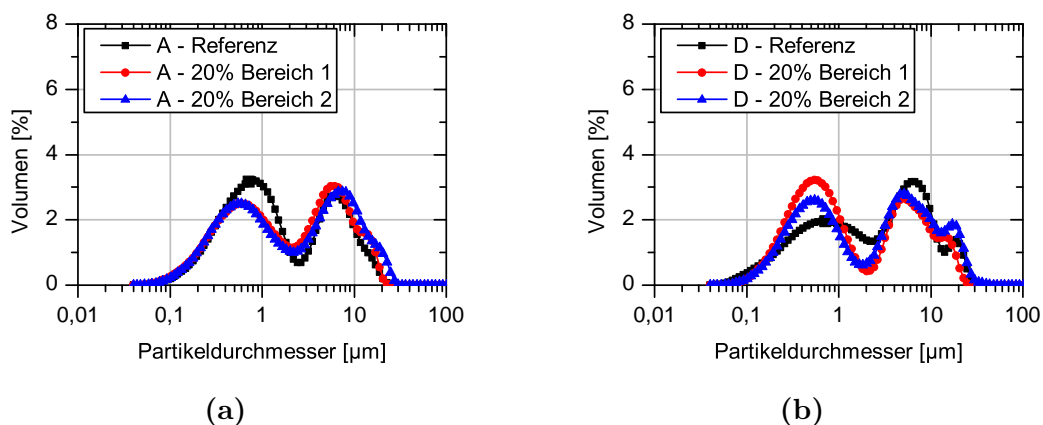


Abbildung 6.52 – Partikelgrößenverteilung nach 20% dynamischer Belastung von (a) Paste A, (b) Paste D.

Abbildung 6.53a zeigt die Auswertung der laserdiffraktometrischen Untersuchung der Paste A nach dynamischen Messungen bei einer Belastung von 75%. Die Probe aus dem Bereich 1 zeigt im Gegensatz zur Referenz einen geringeren Grobanteil, jedoch einen höheren Feinanteil. Im spröden Bereich dagegen überwiegt der Grobanteil, während der Feinanteil nun deutlich unter dem der Referenz und dem Bereich 1 liegt. Eine Partikelumverteilung tritt auch in der Paste D bei einer dynamischen Belastung von 75% auf, siehe Abbildung 6.53b.

Abbildung 6.54a und Abbildung 6.54b liefern die Partikelgrößenverteilung der Pasten A und D nach einer dynamischen Belastung von 20% und einer vorangehenden thermi-

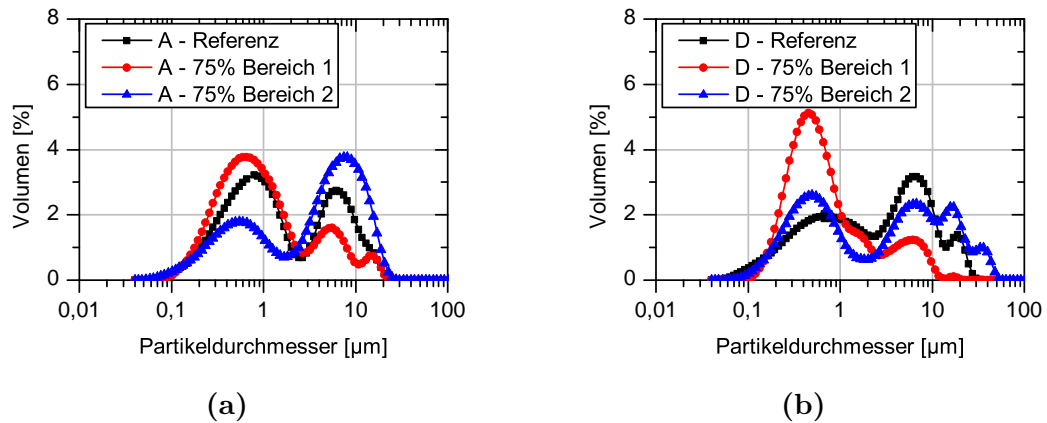


Abbildung 6.53 – Partikelgrößenverteilung nach 75% dynamischer Belastung von (a) Paste A, (b) Paste D.

schen Alterung bei 150°C für 2000h. Vergleicht man die Ergebnisse aus Abbildung 6.52 mit den Ergebnissen aus Abbildung 6.54 sieht man, dass eine Partikelumverteilung in der thermisch gealterten Probe bereits bei geringen dynamischen Belastungen eintritt und somit zusätzlich zu einem früheren Ausfall und damit zu einer geringeren Lebensdauer führt.

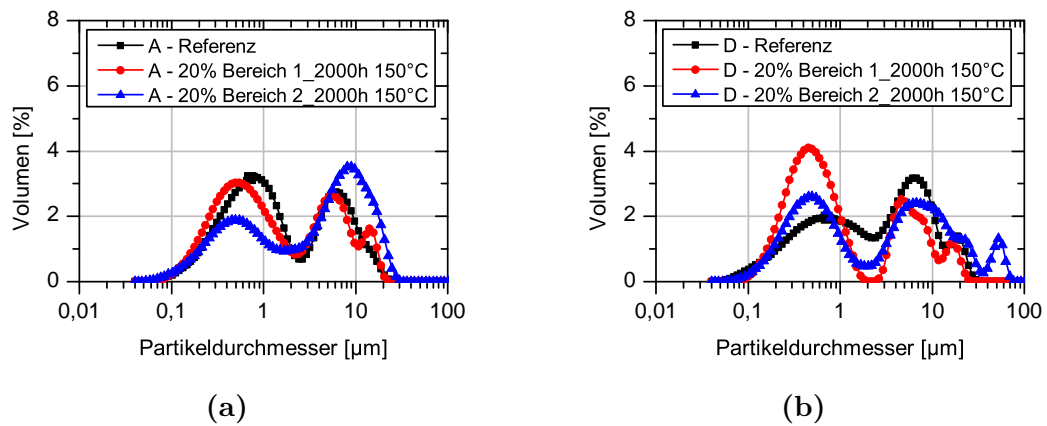


Abbildung 6.54 – Partikelgrößenverteilung Paste A (a) und Paste D (b) nach 20% dynamischer Belastung und einer Auslagerung von 2000h bei 150°C.

7 Modelle

7.1 Modellierung der Wärmeleitfähigkeit

Für die Modellierung der Wärmeleitfähigkeit wird als Grundlage das Lewis-Nielsen-Modell herangezogen, da dies wie bereits in Kapitel 3.2.4 beschrieben, neben den Wärmeleitfähigkeiten der Einzelkomponenten und dem Füllstoffgehalt ebenso die Partikelform und die maximal mögliche Packungsdichte berücksichtigt. Darüber hinaus wird in den folgenden Kapiteln eine weitere, semiempirische Methode zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit vorgestellt und mit den Werten aus dem Experiment verglichen.

7.1.1 Ermittlung der Packungsdichte nach Lee

Für die Anwendung des Lewis-Nielsen-Modells wird die maximal mögliche Packungsdichte benötigt. Diese ergibt sich aus der Partikelgrößenverteilung und kann mit Hilfe der semiempirischen Herangehensweise nach Lee ermittelt werden^[64]. Seiner Methode liegen experimentelle Untersuchungen monomodaler Kugelpackungen zu Grunde^[13,58,99,104,107]. Diese geben für den Volumenfüllgrad einer Zufallspackung einen Wert von etwa 0,639 an, der als sogenannter Random Dense Packing bzw. als zufällig dichteste Kugelpackung bekannt ist. Wird nun ein System binärer Partikelgrößen betrachtet, kann folgende Überlegung aufgestellt werden. Füllt man eine große Kugel in ein System kleiner Kugeln, so wird die Packungsdichte erhöht, da die große Kugel einen Teil der kleinen und gleichzeitig den Hohlraum zwischen den kleinen Kugeln einnimmt. Große Kugeln können so lange hinzugefügt werden, bis auch diese eine zufällig dichte Kugelpackung bilden. Dies gilt ebenso, wenn kleine Kugeln in ein System großer Kugeln gefüllt werden. Die maximale Packungsdichte ergibt sich somit aus dem Durchmesser Verhältnis D_L/D_S großer und kleiner Kugeln. Bei Durchmesser Verhältnissen nahe eins nähert sich die maximale Packungsdichte der einer monomodalen Kugelpackung von 0,639, während der Grenzwert für große Durchmesser Verhältnisse bei $\Phi_{P,max}=0,87$ liegt. Somit ergibt sich nach Lee für die maximale Packungsdichte binärer Partikelsysteme der Verlauf aus Abbildung 7.1.

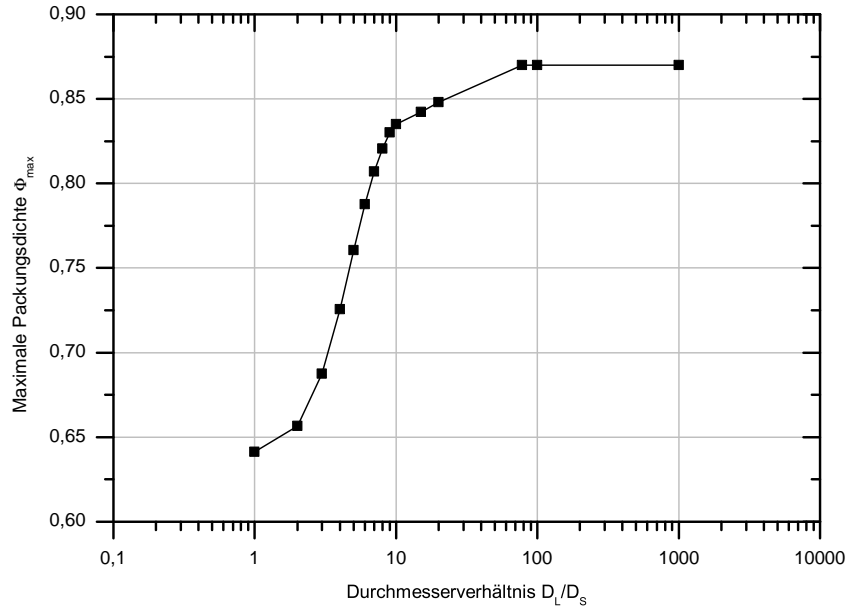


Abbildung 7.1 – Maximale Packungsdichte binärer Partikelmischungen nach Lee^[64].

Für die maximale Packungsdichte $\Phi_{P,max}$ folgt nach Gleichung 7.1:

$$\Phi_{P,max} = \Phi_{P,L} + (1 - \Phi_{P,L})\Phi_{P,S} \quad (7.1)$$

wobei Φ_L und Φ_S die Packungsdichte der großen bzw. der kleinen Kugeln ist. Mit der Annahme, dass die Packungsdichten der jeweiligen Kugelgrößen den Wert 0,639 annehmen, lassen sich die Volumenanteile nach Gleichung 7.2 und Gleichung 7.3 berechnen:

$$X_L = \frac{\Phi_{P,L}}{\Phi_{P,max}} = 0,735 \quad (7.2)$$

$$X_S = \frac{(1 - \Phi_{P,L})\Phi_{P,S}}{\Phi_{P,max}} = 0,265 \quad (7.3)$$

Für die Berechnung der Packungsdichte eines binären Systems in Abhängigkeit der Zusammensetzung und des Durchmesserverhältnisses gilt für die Koeffizienten Φ_{SL} und Φ_{LS} nach Gleichung 7.4 und Gleichung 7.5:

$$\Phi_{SL} = 0,639 + (\Phi_{max,D_L/D_S} - 0,639)/0,735 \quad (7.4)$$

$$\Phi_{LS} = 0,639 + (\Phi_{max,D_L/D_S} - 0,639)/0,265 \quad (7.5)$$

wobei für $\Phi_{max,D_L/D_S}$ der entsprechende Wert aus Abbildung 7.1 heranzuziehen ist. Die Packungsdichte $(\Phi_P)_S$ und $(\Phi_P)_L$ eines binären Systems kann mit Gleichung 7.6 und Gleichung 7.7 berechnet werden:

$$(\Phi_P)_S = 0,639X_S + \Phi_{SL}X_L \quad (7.6)$$

$$(\Phi_P)_L = \Phi_{LS}X_S + 0,639X_L \quad (7.7)$$

Der kleinere dieser Werte entspricht der gesuchten Packungsdichte des Systems, da nur dieser den Kriterien der zufällig dichten Kugelpackung entspricht^[64,112].

Lee wandte dieses Modell für die Berechnung der Packungsdichte n-komponentiger Mischungen an. Für n Fraktionen lassen sich somit n Packungsdichten $(\Phi_P)_i$ nach Gleichung 7.8 berechnen:

$$(\Phi_P)_i = \sum_{j=0}^n \Phi_{ij}X_j \quad (7.8)$$

mit $i = 1, \dots, n$ und

$$\Phi_{ii} = 0,639 \quad (7.9)$$

$$\Phi_{ij} = 0,639 + (\Phi_{max,D_L/D_S} - 0,639)/0,265 \quad (7.10)$$

$$\Phi_{ij} = 0,639 + (\Phi_{max,D_L/D_S} - 0,639)/0,735 \quad (7.11)$$

$$D_i/D_j \geq 1 \quad (7.12)$$

Auch hier gilt, dass der kleinste Wert aller $(\Phi_P)_i$ die maximal mögliche Packungsdichte des Systems darstellt.

Da aus der Messung der Partikelgrößenverteilung 100 Werte zur Berechnung der maximal möglichen Packungsdichte herangezogen werden müssen, wurde ein Matlab-Skript erstellt, dass die maximal mögliche Packungsdichte der jeweiligen Materialien nach dem Lee-Modell berechnet. Tabelle 7.1 liefert die errechneten Werte von $\Phi_{P,max}$ für die jeweilige Wärmeleitpaste.

Tabelle 7.1 – Maximal mögliche Packungsdichten der Wärmeleitpasten berechnet nach Lee aus den gemessenen Partikelgrößenverteilungen.

Material	$\Phi_{P,max}$
A	0,9225
B	0,9121
C	0,9340
D	0,9230

7.1.2 Vergleich zwischen Experiment und Modell

Für die Modellierung der Wärmeleitfähigkeit der Wärmeleitpasten wurden zwei Modelle herangezogen. Zum einen das Lewis-Nielsen-Modell, zum anderen eine empirische Herangehensweise zur Ermittlung der Wärmeleitfähigkeit über die Grenzflächen, auf welche im Verlauf des Kapitels näher eingegangen wird.

Für die Berechnung der Wärmeleitfähigkeiten mit Hilfe des Lewis-Nielsen-Modells werden die Werte aus Tabelle 7.2 herangezogen.

Tabelle 7.2 – Werte zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit mit Hilfe des Lewis-Nielsen Modells.

Material	λ_F [W/m·K]	λ_M [W/m·K]	Φ_F	$\Phi_{P,max}$	A
A	38,1	0,160/0,126/0,108/0,090	0,802	0,9225	2,5
B	38,6	0,154/0,122/0,11/0,094	0,812	0,9121	2,5
C	43,2	0,160/0,120/0,094/0,070	0,894	0,9340	2,5
D	42,7	0,158/0,122/0,103/0,080	0,884	0,9230	2,5

Die Wärmeleitfähigkeit des Füllstoffs λ_F berechnet sich aus dem prozentualen Anteil des Aluminiumoxids und des Zinkoxids aus der Tabelle 6.4 und den Werten der Wärmeleitfähigkeit aus der Literatur mit $\lambda_{Al_2O_3} = 46 \text{ W/m·K}$ und $\lambda_{ZnO} = 54 \text{ W/m·K}$ [68,117]. Die Wärmeleitfähigkeitswerte der Matrix λ_M wurden mit Hilfe des Wärmewiderstandsmessstands bei den Temperaturen 25°C, 60°C, 80°C und 100°C gemessen. Der Füllstoffgehalt Φ_F entspricht dem mittleren Füllstoffgehalt, der mit Hilfe der ICP-OES in Kapitel 6.1.5 bestimmt wurde, während $\Phi_{P,max}$ die maximal mögliche Packungsdichte, errechnet nach der Lee-Methode, darstellt. Der Formfaktor A kann der Literatur entnommen werden und beträgt für sphärische Partikel 2,5 [61].

Durch den Vergleich der Werte aus dem Experiment und den errechneten Werten nach dem Lewis-Nielsen-Modell, ist eine große Abweichung zwischen diesen zu verzeichnen, siehe Abbildung 7.4. Der große Fehlerbalken entsteht auf Grund der Standardabweichung bei der Bestimmung des Füllstoffgehalts, wodurch sich eine Differenz im Füllstoffgehalt um bis zu 4 Gew.-% ergibt. Das Lewis-Nielsen-Modell in dieser Form ist für hohe Füllstoffgrade somit nicht anwendbar. Deshalb wurde das Drei-Phasen Lewis-Nielsen-Modell herangezogen, das die Grenzfläche zwischen Füllstoff und Matrix als eigene Phase betrachtet^[56]. Diese Grenzfläche ist die Ursache für das Auftreten eines Grenzflächenwiderstands, des sogenannten Kapitza-Widerstands R_K . Die Partikel können somit als Kombination von Bulk-Material und Grenzflächenschicht mit neuer Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{F'}$ betrachtet werden. Dadurch erhöht sich der Volumengehalt des Füllstoffs um das Volumen der Grenzflächenschicht l nach Gleichung 7.13:

$$\Phi_{FG} = \frac{4}{3}\pi(r+l)^3n = \frac{4}{3}\pi r^3n(1 + \frac{l}{r})^3 = \Phi_F(1 + \delta)^3 \quad (7.13)$$

wobei n die Partikelanzahl pro Volumen und $\delta = \frac{l}{r}$ das Verhältnis zwischen Grenzflächenschicht und Partikelradius ist. Diese Volumenerhöhung wird hier jedoch vernachlässigt.

Für die neue Wärmeleitfähigkeit des Partikels gilt nach Gleichung 7.14:

$$\lambda_{F'} = \frac{\lambda_F}{1 + R_K\lambda_F/r} \quad (7.14)$$

Bei großen Partikelradien ist der Beitrag des Grenzflächenwiderstands nicht signifikant, da $R_K/r \rightarrow 0$. Bei kleinen Partikel geht der Term gegen unendlich, $R_K/r \rightarrow \infty$. Partikel mit dem sogenannten Kapitza-Radius tragen somit nicht mehr zur Wärmeleitfähigkeit bei und verhalten sich nach außen wie das Matrixpolymer, da $\lambda_{F'} = 0$. Somit kann nun im Folgenden mit Hilfe des Drei-Phasen-Modells die Wärmeleitfähigkeit des Gesamtsystems in Abhängigkeit der Partikelgröße und dem damit verbundenen Wärmeleitfähigkeitsbeitrag $\lambda_{F'}$ berechnet werden. Hierfür wurde für den Kapitza-Widerstand der Wert $R_K = 10^{-7} \text{ m}^2\text{K/W}$ angenommen^[56]. Die Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{F'}$ berechnet sich für jedes Partikel mit Hilfe der Werte aus der Laserdiffraktometrie. Gemäß einer Parallelschaltung wurden die Wärmeleitfähigkeiten mit dem jeweiligen Partikelgrößenvolumenanteil multipliziert und aufaddiert. Da die Wärme jedoch

nicht nur parallel sondern auch entsprechend einer Reihenschaltung geleitet werden kann, wurde dies in der vorliegenden Arbeit mit Hilfe der Gleichung 7.15 in der Gesamtwärmeleitfähigkeit λ_{LN} berücksichtigt.

$$\lambda_{LN} = \sum_{n=1}^N \lambda_{LN,F',n} \Phi_{F,n} + \frac{1}{\sum_{n=1}^N \frac{1}{\lambda_{LN,F',n}} \Phi_{F,n}} \quad (7.15)$$

Abbildung 7.4 zeigt, dass die Berechnung nach dem Drei-Phasen Lewis-Nielsen Modell bereits gut mit den Werten aus dem Experiment übereinstimmt.

Für die Modellierung soll zuletzt eine empirische Methode angewandt werden. Alle Materialien besitzen mit über 80 Gew.-% einen hohen Füllstoffanteil und besitzen dennoch unterschiedliche Wärmeleitfähigkeiten. Besonders bei dem Vergleich der Materialien A und B bzw. C und D, deren Füllstoffgehalte innerhalb des Fehlerbereichs vergleichbar sind, siehe Abbildung 7.2, sind Unterschiede in den Wärmeleitfähigkeiten zu erkennen. Ursache hierfür liegt in der spezifischen Oberfläche der Partikel mit unterschiedlichen Radien, welche wie bereits zuvor beschrieben mit einem Grenzflächenwiderstand verbunden ist. Dieser Grenzflächenwiderstand soll durch folgende Herangehensweise bei der Berechnung der Wärmeleitfähigkeit berücksichtigt werden^[112].

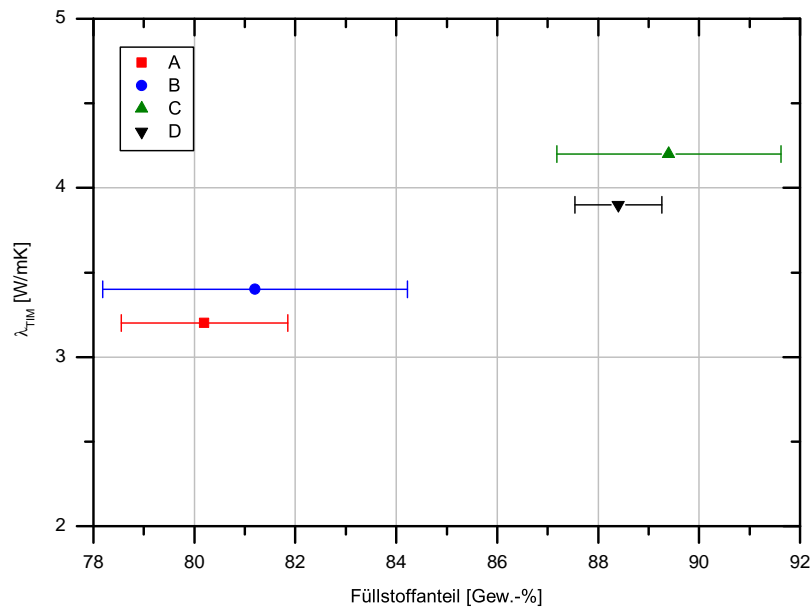


Abbildung 7.2 – Vergleich der Wärmeleitfähigkeiten in Abhängigkeit des Füllstoffanteils.

Auf Grund der unterschiedlichen Partikelgrößenverteilungen und Füllstoffgehalte, besitzt jede Wärmeleitpaste einen unterschiedlichen Grenzflächenwert pro Volumen. Dieser kann mit Hilfe der aus der Laserdiffraktometrie ermittelten spezifischen Oberfläche S und dem Füllstoffgehalt Φ_F bestimmt werden. Tabelle 7.2 zeigt die Werte der spezifischen Oberfläche und der Grenzflächen pro Volumen für die eingesetzten Wärmeleitpasten.

Tabelle 7.3 – Füllstoffgehalt Φ_F , Spezifische Oberfläche S der Partikelfraktion und Grenzflächen pro Volumen S_Φ für die Wärmeleitpasten.

Material	Füllstoff- gehalt Φ_F [%]	spez. Ober- fläche S [m ² /cm ³]	Grenzfläche pro Volumen $S_\Phi = S\Phi_F$ [m ² /cm ³]
A	80,2 ± 1,65	7,85	6,30 ± 0,13
B	81,2 ± 3,02	9,87	8,01 ± 0,29
C	89,4 ± 2,22	5,20	4,65 ± 0,12
D	88,4 ± 0,86	7,54	6,67 ± 0,06

Trägt man die ermittelten Grenzflächenwerte gegen die Wärmeleitfähigkeit auf und extrapoliert die Gerade bis zum Grenzflächenwert 0, so erhält man die Wärmeleitfähigkeit λ_0 , die sich einstellen würde, wenn keine Grenzflächen vorhanden wären, siehe Abbildung 7.3. Die Steigung der Geraden entspricht dem spezifischen Grenzflächenwiderstand Λ . Die tatsächliche Wärmeleitfähigkeit λ_{TIM} kann somit über die Geradengleichung nach Gleichung 7.16 ermittelt werden^[112].

$$\lambda_{TIM} = \lambda_0 - \Lambda S_\Phi \quad (7.16)$$

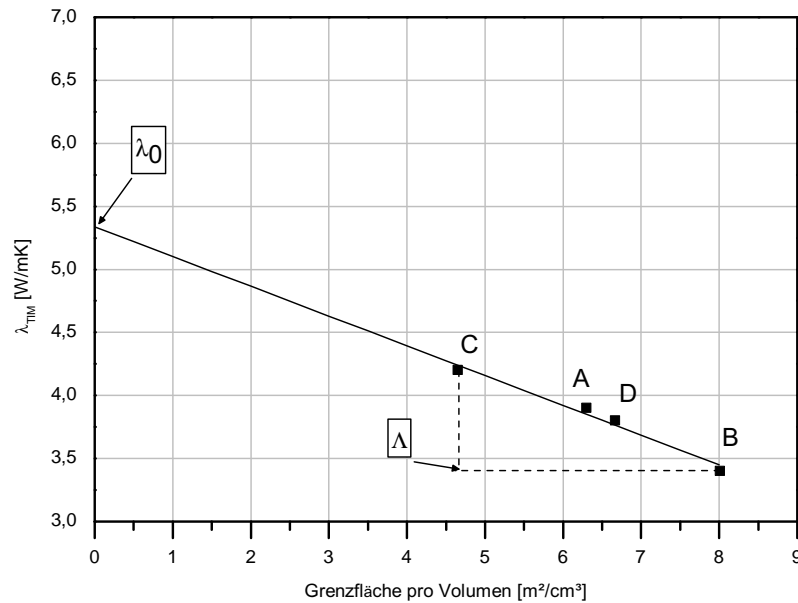


Abbildung 7.3 – Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit des Grenzflächenwerts pro Volumen.

Abbildung 7.4 zeigt zusammenfassend den Vergleich der angewandten Modelle mit dem Experiment. Das Lewis-Nielsen-Zwei-Phasen-Modell zeigt die größten Unstimmigkeiten mit den gemessenen Werten. Eine Annäherung der errechneten Werte an das Experiment kann durch die Anwendung des Lewis-Nielsen-Drei-Phasen-Modells erzielt werden. Die empirische Herangehensweise liefert die beste Vorhersage für die Wärmeleitfähigkeit des Systems in Abhängigkeit der Polymer-Wärmeleitfähigkeit und stimmt gut mit den experimentellen Wärmeleitfähigkeitswerten überein. Gleichzeitig konnte an Hand der Anwendung dieser Modelle gezeigt werden, dass die Reduktion der Wärmeleitfähigkeit bei steigenden Temperaturen auf die Verschlechterung der Wärmeleitfähigkeit des Matrixpolymers unter Temperatureinwirkung zurückzuführen ist.

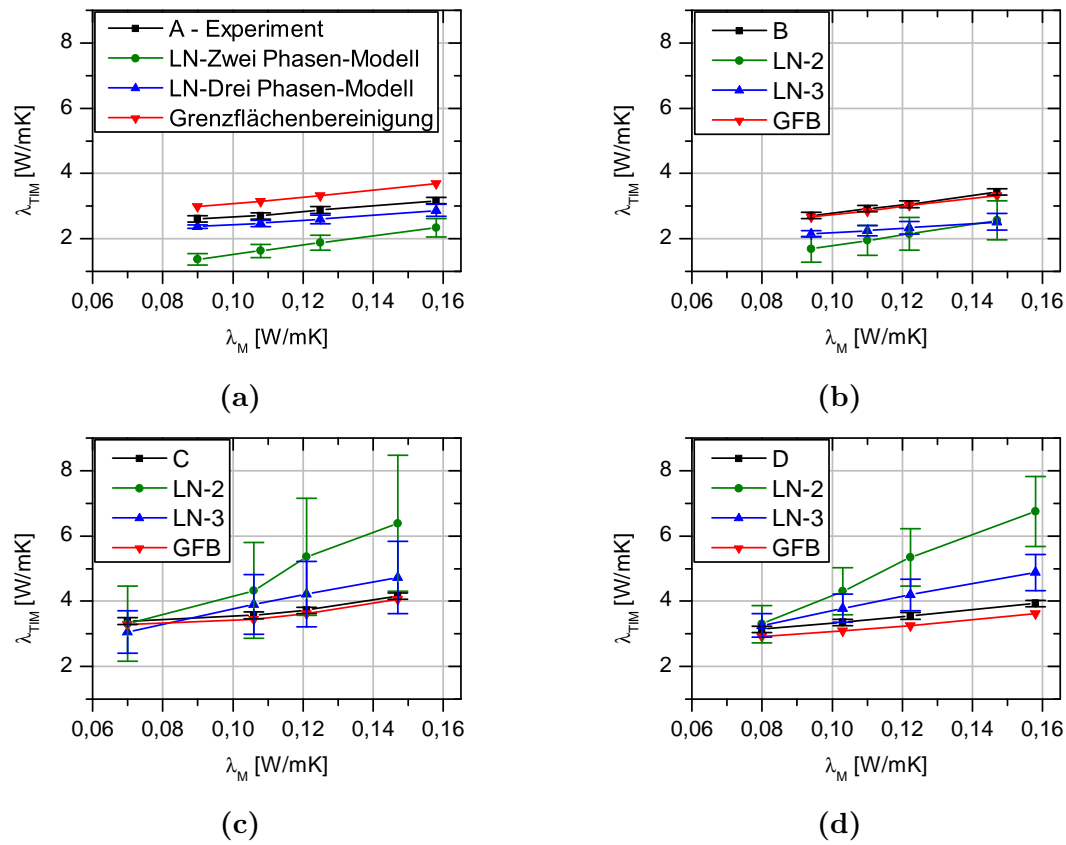


Abbildung 7.4 – Vergleich zwischen Wärmeleitfähigkeit aus Experiment und Modellen.

7.2 Temperaturabhängige Lebensdauermodellierung

Temperaturabhängigkeiten werden in der Chemie bzw. der Physik oftmals mit Hilfe des Arrhenius-Gesetzes nach Gleichung 7.17 beschrieben.

$$k(T) = A_H e^{-\frac{\Delta W}{RT}} \quad (7.17)$$

wobei $k(T)$ die Reaktionsgeschwindigkeit, was in diesem Fall der Steigung der Wöhlerlinie entspricht, A_H einen Häufigkeitsfaktor, ΔW die Aktivierungsenergie eines bestimmten Ausfallmechanismus und R die allgemeine Gaskonstante darstellt.^[78,97] Gleichung 7.17 lässt sich ebenso in folgende Form, siehe Gleichung 7.18, bringen:

$$\ln \frac{k(T)}{A_H} = -\frac{\Delta W}{RT} \quad (7.18)$$

Trägt man die logarithmierte Reaktionsgeschwindigkeit gegen den Kehrwert der Temperatur auf, so erhält man eine Gerade, aus deren Steigung m_A die Aktivierungsenergie nach Gleichung 7.19 ermittelt werden kann^[73].

$$\Delta W = (-R)m_A \quad (7.19)$$

Abbildung 7.5 zeigt den Arrheniusplot der Wöhlerversuche nach einer thermischen Auslagerung von 2000h für die Wärmeleitpasten A und D. Zwar wurden jeweils nur drei Messpunkte bestimmt, aber diese lassen sich gut durch ein Arrheniusverhalten modellieren. Die Temperaturabhängigkeit kann somit nach der Arrhenius-Gleichung modelliert werden.

Für die Aktivierungsenergien der Wärmeleitpasten A und D ergeben sich mit Hilfe der ermittelten Steigungen $\Delta W_A = 74,9$ kJ/mol und $\Delta W_D = 52,1$ kJ/mol. Bei gleicher Temperatur und gleichem Häufigkeitsfaktor ergibt sich für Wärmeleitpaste D, bei Einsetzen der jeweiligen Aktivierungsenergie in Gleichung 7.17, eine größere Reaktionsgeschwindigkeit $k(T)$ im Gegensatz zu Paste A. Paste D zeigt somit unter dem Einfluss der Temperatur ein schnelleres Alterungsverhalten im Vergleich zu Paste A. Aus der Steigung der Wöhlerkurve kann wiederum mit Hilfe mathematischer Ansätze, wie zum Beispiel der Coffin-Manson-Anatz, auf die Schwingenspielzahl bei einer definierten Dehnung zurückgeschlossen werden^[48].

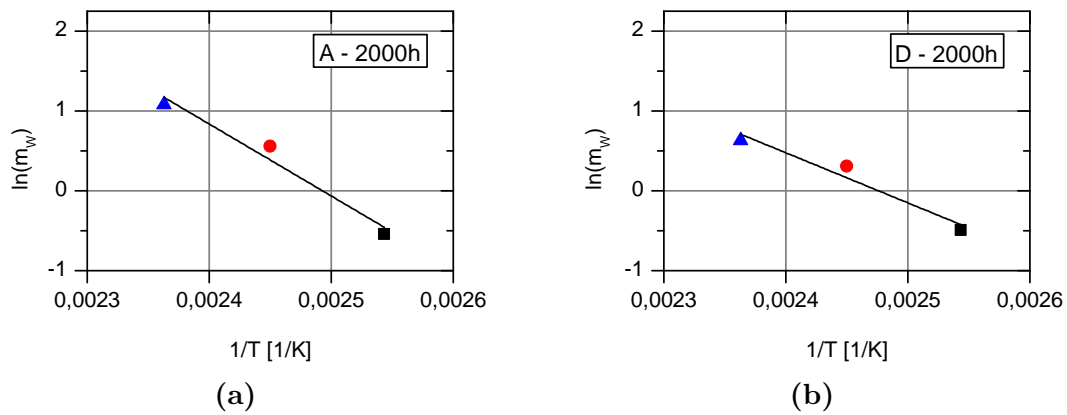


Abbildung 7.5 – Arrheniusplot (a) Wärmeleitpaste A und (b) Wärmeleitpaste D für die Wöhlersteigungen nach 2000h Auslagerung.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Die Automobilindustrie befindet sich seit Jahren in einem großen Wandel. Besonders das autonome Fahren erfordert neue und steigende Anforderungen an die gesamte Fahrzeugelektronik mit weit höheren Verlustleistungsdichten als bisher. Des Weiteren verursacht das Voranschreiten der Miniaturisierung elektronischer Bauteile einen Anstieg in der Verlustleistung. Hohe Verlustleistungsdichten bewirken eine Erwärmung des Bauteils. Diese Wärme muss effizient über einen Kühlkörper abgeführt werden, um eine lokale Überhitzung der Elektronik zu vermeiden. Da Luft ein schlechter Wärmeleiter ist, ist die Wärmeabfuhr über einen direkten Kontakt der Bauteile nicht ausreichend. Auf Grund dessen werden Substrate über Wärmeleitmaterialien miteinander verbunden. Dabei handelt es sich um Polymere, welche mit hoch wärmeleitfähigen Materialien, wie Aluminiumoxid, Zinkoxid, Bornitrid, Graphit und Carbon Nanotubes, gefüllt sind. Je nach Anwendungsanforderungen kommen unterschiedliche Wärmeleitmaterialien zum Einsatz. Während Klebstoffe, Gap Filler und Lote neben ihrer Funktion als Wärmeleitmaterial ebenso zur Fixierung von Fügepartnern dienen, bieten Folien, Pads und Phase Change Materials eine leichte Handhabung und Prozessintegration. Wärmeleitpasten sind im Gegensatz zu beispielsweise Klebstoffen unvernetzt, das heißt die Füllstoffe sind innerhalb der Polymermatrix mobil. Sie zeichnen sich durch ihre hohe Wärmeleitfähigkeit und gute Oberflächenbenetzung aus. Wärmeleitmaterialien sind in der Anwendung unterschiedlichen Belastungen ausgesetzt. Dabei handelt es sich unter anderem um erhöhte Temperaturen, die zum einen umweltbedingt sind. Zum anderen entsteht Wärme durch die Verlustleistung im Bauelement. Darüber hinaus erfahren Wärmeleitmaterialien auf Grund der unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten der Fügepartner eine mechanische Belastung. Oftmals ist die Belastungsart im Feld sehr komplex und eine Kombination unterschiedlicher Einflüsse, weshalb es bisher kaum bis keine Modellierungsansätze für Wärmeleitmaterialien gibt. Des Weiteren ist nur wenig in der Literatur beschrieben, was den Einfluss der Materialeigenschaften durchleuchtet.

Ziel dieser Arbeit war es deshalb, Hypothesen für die thermische Degradation Wärmeleitpasten aufzustellen, und diese an kommerziell verfügbaren Materialien zu validieren. Dabei sollten nicht nur äußere thermische und mechanische Einflüsse betrachtet, sondern darüber hinaus die Einflüsse spezifischer Materialeigenschaften

auf das thermische Degradationsverhalten untersucht werden. Hierzu ist eine ausgedehnte Materialcharakterisierung notwendig. Aufgrund dessen wurden zunächst rheologische und thermische Untersuchungen durchgeführt. Des Weiteren wurden Oberflächenspannung der Matrixpolymere, Füllstoffform und -größenverteilung, sowie Füllstoffgehalt und Matrix-Füllstoff-Wechselwirkung charakterisiert.

Für die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit kam ein Messstand in Anlehnung an die ASTM-Norm D5470 zum Einsatz. Mit Hilfe dieses Aufbaus konnte zum einen die linear abfallende Abhängigkeit der Bulk-Wärmeleitfähigkeit von der Temperatur gezeigt werden. Zum anderen ermöglicht der Aufbau die Durchführung quasistatischer und dynamischer Experimente. Mit Hilfe quasistatischer Zugversuche war es möglich, den Beginn der Entstehung von Lufteinschlüssen, welche einen großen Einfluss auf die Reduktion der Wärmeleitfähigkeit haben, zu detektieren. Es hat sich deutlich gezeigt, dass Luftblasen in größeren Schichtdicken (300µm) bei gleicher prozentualer Dehnung später entstehen als in geringeren Schichtdicken (100µm). Auch die Geschwindigkeit zeigt einen Einfluss auf die Entstehung von Lufteinschlüssen. Je höher die Geschwindigkeit, desto früher entstehen Luftblasen im Material. Des Weiteren konnte durch die thermische Auslagerung der Materialien bei 120°C, 135°C und 150°C für jeweils 500h, 1000h und 2000h trotz deutlicher Viskositäterhöhung bzw. Versprödung gezeigt werden, dass die Bulk-Wärmeleitfähigkeit dadurch nicht beeinflusst wird. Die Untersuchung des Einflusses der Materialeigenschaften und der Materialversprödung auf die Lebensdauer konnte durch die Durchführung dynamischer Versuche, zur Ermittlung von Wöhlerkurven, wie sie aus der Mechanik bekannt sind, realisiert werden. Als Abbruchkriterium wurde hier die Verringerung der Wärmeleitfähigkeit um 10% festgelegt. Die ermittelten Lebensdauern konnten anschließend mit den Materialeigenschaften wie Viskosität, Fließgrenze, Relaxationszeit und Kapillarkräfte korreliert werden. Es hat sich gezeigt, dass die Lebensdauer exponentiell mit der Viskosität fällt, während die Fließgrenze keinen erkennbaren Einfluss hat. Darüber hinaus liefern die Ergebnisse, dass eine steigende Matrix-Füllstoff-Wechselwirkung, die unter anderem mit Hilfe der Kapillarkraft charakterisiert werden kann, sowie eine längere Relaxationszeit, mit einer längeren Lebensdauer einhergehen. Bei steigender Auslagerungstemperatur und -zeit verändert sich die Steigung der Wöhlerlinien und somit die Lebensdauer der Wärmeleitpasten. Darüber hinaus wurde der Einfluss der Schichtdicke und der Dehngeschwindigkeit auf die Lebensdauer untersucht. In den Zugversuchen hat sich bereits gezeigt, dass bei geringeren Schichtdicken die

Bildung von Lufteinschlüssen begünstigt wird. Dies spiegelt sich in der verkürzten Lebensdauer wieder. Die Lebensdauer wird ebenso durch die Dehngeschwindigkeit beeinflusst, bei welcher ein höherer Wert einen früheren Ausfall verursacht.

Um die aufgestellten Hypothesen zu verifizieren, ist ein Blick in die Materialstruktur nach der dynamischen Belastung notwendig. Hierfür wurden die Computertomographie, die Mikroskopie an transparenten Substraten, sowie die Laserdiffraktometrie eingesetzt. Mit Hilfe dieser Methoden konnte gezeigt werden, dass sich bei einer hohen Belastung Partikelagglomerationen durch mechanische Bewegungen bilden. Dies tritt in den Bereichen auf, in welchen Lufteinschlüsse durch die Expansion entstehen. Zum anderen konnte für kleine Dehnbereiche veranschaulicht werden, dass das Material eine inhomogene Struktur bildet, die zu einer Verringerung der Wärmeleitfähigkeit führt. Die Laserdiffraktometrie liefert das Ergebnis einer stattfindenden Partikelgrößenseparation. Während im mittleren Bereich der Verbindung der Volumenanteil der kleinen Partikelfraktion abnimmt, steigt dieser im Randbereich. Dies zeigt, dass der Effekt des Pump-Outs mit einer Umverteilung der Partikel verbunden ist.

Für die Wärmeleitfähigkeit unter Temperatureinfluss wurden Hypothesen aufgestellt, welche unter anderem die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit der Polymermatrix einschließen. Um diesen Aspekt zu verifizieren wurde zum einen das Lewis-Nielsen-Modell, zum anderen eine semiempirische Herangehensweise zur Bereinigung der Grenzflächen eingesetzt. Da das Zwei-Phasen-Lewis-Nielsen-Modell nicht mit den Werten aus dem Experiment übereinstimmt, kam das Drei-Phasen-Lewis-Nielsen-Modell zum Einsatz. Dieses berücksichtigt die Grenzfläche zwischen Matrix und Füllstoff als eigene Phase, sodass für die Füllstoffe, abhängig vom Radius, eine neue effektive Wärmeleitfähigkeit berechnet werden kann. Für die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit wurde die Wärmeleitfähigkeit entlang als auch parallel zu den Wärmeleitpfaden berücksichtigt. Die so ermittelten Werte sind gut mit den Werten aus dem Experiment vergleichbar. Eine genauere Vorhersage der Wärmeleitfähigkeit liefert die Grenzflächenbereinigung.

Zuletzt erfolgte die Modellierung der Lebensdauer in Abhängigkeit der Temperatur mit Hilfe des Arrhenius-Ansatzes, sodass in Zukunft eine Aussage über die Lebensdauer der Wärmeleitpasten unter erhöhten Temperaturbedingungen getroffen werden kann.

Wärmeleitpasten finden auf Grund ihrer hohen Wärmeleitfähigkeiten und ihrer guten Oberflächenbenetzung verbreitet Anwendung. Aber auch andere Wärmeleitmaterial-

klassen, finden Einsatz zur effizienten Entwärmung von elektronischen Bauelementen. Weitere Untersuchungen sollen die in dieser Arbeit aufgestellten Hypothesen, Charakterisierungsmethoden und Modelle und deren Anwendung für die Ausweitung auf andere Wärmeleitmaterialklassen verifizieren. Darüber hinaus sollen die generierten Ergebnisse, Methoden und Ansätze als Grundlage für die Anwendung von FEM-Simulationen dienen.

Abbildungsverzeichnis

3.1	Beanspruchung des Wärmeleitmaterials in der Anwendung	6
3.2	Beanspruchungsarten	6
3.3	Wärmetransportvorgänge	7
3.4	Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit	10
3.5	Drei-Phononen-Prozesse	10
3.6	Reale Kontaktfläche zwischen Fügepartner ohne Wärmeleitmaterial .	12
3.7	Polymereinheit des Polydimethylsiloxans	13
3.8	Kondensationsreaktion zwischen zwei Hydroxylgruppen	13
3.9	Scherversuch	21
3.10	Viskosität und Schubspannung in Abhängigkeit von der Scherrate für Newton'sche Flüssigkeiten	22
3.11	Wöhlerdiagramm	25
3.12	Perlenschnurverfahren	26
4.1	Alterungshypothesen bei mechanischen Einflüssen	30
4.2	Thermische Degradation von Siloxanen	31
5.1	Platte-Platte-Messprinzip	33
5.2	Messprinzip nach ASTM D5470	36
5.3	Temperaturverlauf in den Messzylindern	36
5.4	Messstand in Anlehnung an ASTM D5470	38
5.5	Optisches Messsystem und Zylinderstifte zur Bestimmung der Pro- benschichtdicke	39
5.6	(a) Kupferblöcke und Messzylinder, (b) Messzylinder mit Bohrung für die Thermoelemente und Einlegeteile für die zerstörungsfreie Werk- stoffprüfung	40
5.7	Lage des CT-Scans	42
5.8	Versuchsaufbau für computertomographische Untersuchungen. (a) CT-Kammer, (b) Detailaufnahme	42
5.9	Versuchsaufbau für computertomographische Insitu-Untersuchungen. (a) Zug-Druck-Prüfeinrichtung mit eingebauter Probe, (b) Insitu- Gesamtaufbau	43

5.10	Prinzip der Laserdiffraktometrie	44
5.11	Wilhelmy Plattenmethode	45
5.12	Versuchsaufbau nach der Wilhelmy-Plattenmethode	46
6.1	Scherratenabhängige Viskosität der Matrixpolymere	49
6.2	Scherratenabhängige Viskosität der Wärmeleitpasten bei 30 °C	50
6.3	Scherratenabhängige Viskosität bei 30°C, 90°C und 150°C	51
6.4	Viskosität der Wärmeleitpasten in Abhängigkeit von der Temperatur	52
6.5	Scherdeformation in Abhängigkeit von der Schubspannung zur Er- mittlung der Fließgrenze	53
6.6	Relaxationsversuch	54
6.7	Verlauf der Schubspannung im Relaxationsversuch	55
6.8	Viskosität vor und nach 500h, 1000h und 2000h Lagerung bei 120°C .	56
6.9	Viskosität vor und nach 500h, 1000h und 2000h Lagerung bei 135°C .	57
6.10	Viskosität vor und nach 500h, 1000h und 2000h Lagerung bei 150°C .	58
6.11	Prozentuale Viskositäts-erhöhung in Abhängigkeit von der Auslage- rungszeit nach 120°C, 135°C und 150°C	59
6.12	Thermische Charakterisierung im Ausgangszustand nach 150°C- Lagerung	60
6.13	Oberflächenspannung über der Zeit in einem Temperaturbereich von 25°C bis 100°C	62
6.14	Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung	63
6.15	Partikelgrößenverteilung in den Wärmeleitpasten	65
6.16	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Pastenfüllstoffe. (a) Paste A, (b) Paste B, (c) Paste C, (d) Paste D	66
6.17	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Flüssigkeitsbrücken in den Pasten. (a) Paste A, (b) Paste B, (c) Paste C, (d) Paste D . .	68
6.18	Ermittelte Kontaktwinkel der Pasten A bis D	69
6.19	Zeichnung zur Bestimmung des Kontaktwinkels und der Kapillarkräfte	69
6.20	Verhältnis der Kapillarkraft zu Partikelradius für die Wärmeleitpasten A bis D	70
6.21	Wärmewiderstand in Abhängigkeit von der Schichtdicke	71
6.22	Lineare Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von der Temperatur . .	72

6.23	Prozentualer Abfall der Wärmeleitfähigkeit über die Zyklen bis zum Abbruch bei 10 %	75
6.24	Zyklenzahl bis zum Abbruch in Abhängigkeit von der Dehnung	76
6.25	Weibullanalyse	77
6.26	Wöhlerkurven der Referenzpasten A bis D mit einer Versagenswahrscheinlichkeit von 50%	78
6.27	Lebensdauer in Abhängigkeit von der Viskosität, Fließgrenze, Kapillarkraft und Relaxationszeit	79
6.28	Fläche im Ausgangszustand und verringerte Fläche in Expansion . . .	80
6.29	Annahme für Berechnung der reduzierten Fläche	81
6.30	Reduktion der Fläche im Zugversuch	82
6.31	Wöhlerkurven der dynamischen Versuche bei den Schichtdicken 100µm, 200µm und 300µm	83
6.32	Betrag der Wöhler-Steigung in Abhängigkeit von der Schichtdicke für (a) Paste A, (b) Paste D	83
6.33	Einfluss der Schichtdicke auf die Ausbildung von Lufteinschlüssen bei Dehnbeanspruchung für (a) Paste A, (b) Paste B, (c) Paste C, (d) Paste D	84
6.34	Wöhlerkurven der dynamischen Versuche bei den Dehngeschwindigkeiten 5µm/s, 10µm/s und 20µm/s für (a) Wärmeleitpasten A, (b) Wärmeleitpaste D	85
6.35	Betrag der Wöhler-Steigung in Abhängigkeit von der Dehngeschwindigkeit für (a) Wärmeleitpasten A, (b) Wärmeleitpaste D	86
6.36	Einfluss der Geschwindigkeit auf die Ausbildung von Lufteinschlüssen bei Dehnbeanspruchung für (a) Paste A, (b) Paste B, (c) Paste C, (d) Paste D	87
6.37	Wöhlerkurven der Paste A für Referenz, 500h, 1000h und 2000h Lagerung bei (a) 120°C, (b) 135°C, (c) 150°C	88
6.38	Wöhlerkurven der Paste D für Referenz, 500h, 1000h und 2000h Auslagerung bei (a) 120°C, (b) 135°C, (c) 150°C	89
6.39	Veränderung der Wöhler-Steigung für Paste A in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit und -temperatur	90
6.40	Betrag der Wöhler-Steigung für Paste D in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit und -temperatur	91

6.41	Aufbau zur Untersuchung der Materialstruktur an transparenten Substraten	91
6.42	Paste A nach dynamischer Belastung bei 75% Dehnung. (a) 0 Zyklen, (b) 100 Zyklen, (c) 200 Zyklen, (d) 300 Zyklen	92
6.43	Paste D nach dynamischer Belastung bei 75% Dehnung. (a) 0 Zyklen, (b) 100 Zyklen, (c) 200 Zyklen, (d) 300 Zyklen	93
6.44	(a) Bildung von Lufteinschlüssen durch Dehnung, (b) Partikelagglomeration im Grundzustand in Bereich der vorangehenden Lufteinschlüsse	94
6.45	CT-Scan der Paste A. (a) unbelasteter Zustand, (b) Zustand nach dynamischer Belastung bei 10% Dehnung	96
6.46	CT-Scan der Paste A nach dynamischer Belastung bei 50% Dehnung	97
6.47	Eingespannte Platten für Insitu-CT-Messungen	98
6.48	Referenzprobe Paste A. (a) Ausgangszustand, (b) Zustand nach 100 Zyklen	98
6.49	Probe A nach 2000h 150°C-Lagerung. (a) Ausgangszustand, (b) Zustand nach 100 Zyklen	99
6.50	Probe D nach 2000h 150°C-Lagerung. (a) Ausgangszustand, (b) Zustand nach 100 Zyklen	99
6.51	Probenentnahme für die Analyse in der Laserdiffraktometrie (a) Pump-Out (Bereich 1), (b) Versprödung (Bereich2)	100
6.52	Partikelgrößenverteilung nach 20% dynamischer Belastung von (a) Paste A, (b) Paste D	101
6.53	Partikelgrößenverteilung nach 75% dynamischer Belastung von (a) Paste A, (b) Paste D	102
6.54	Partikelgrößenverteilung Paste A (a) und Paste D (b) nach 20% dynamischer Belastung und einer Auslagerung von 2000h bei 150°C .	102
7.1	Maximale Packungsdichte binärer Partikelmischungen nach Lee . . .	104
7.2	Vergleich der Wärmeleitfähigkeiten in Abhängigkeit des Füllstoffanteils	108
7.3	Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit des Grenzflächenwerts pro Volumen	110
7.4	Vergleich zwischen Wärmeleitfähigkeit aus Experiment und Modellen	111
7.5	Arrheniusplot (a) Wärmeleitpaste A und (b) Wärmeleitpaste D für die Wöhlersteigungen nach 2000h Auslagerung	113

Tabellenverzeichnis

3.1	Arten von Wärmeleitmaterialien	15
3.2	Wärmeleitfähigkeitsmodelle für Zwei-Phasen-Systeme	19
6.1	Fließgrenze der Wärmeleitpasten durch Tangentenbestimmung	53
6.2	Maximale Schubspannung und Relaxationszeiten	55
6.3	Anteil von Zink und Aluminium in den Wärmeleitpasten	63
6.4	Anteil von Zinkoxid und Aluminiumoxid in den Wärmeleitpasten . .	64
6.5	Partikelgrößenverteilung	64
6.6	Steigung der R_{th} -Geraden und Bulk-Wärmeleitfähigkeit der Wärme- leitpasten	72
6.7	Bulk-Wärmeleitfähigkeit nach 500h, 1000h und 2000h Lagerung bei 120°C	74
6.8	Bulk-Wärmeleitfähigkeit nach 500h, 1000h und 2000h Lagerung bei 135°C	74
6.9	Bulk-Wärmeleitfähigkeit nach 500h, 1000h und 2000h Lagerung bei 150°C	74
7.1	Maximal mögliche Packungsdichten der Wärmeleitpasten berechnet nach Lee aus den gemessenen Partikelgrößenverteilungen	106
7.2	Werte zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit mit Hilfe des Lewis- Nielsen Modells	106
7.3	Füllstoffgehalt Φ_F , Spezifische Oberfläche S der Partikelfraktion und Grenzflächen pro Volumen S_Φ für die Wärmeleitpasten	109

Literaturverzeichnis

- [1] Norm DIN 50035:2012-09 September 2012. *Begriffe auf dem Gebiet der Alterung von Materialien - Polymere Werkstoffe*
- [2] Norm ASTM D5470-17 November 2017. *Standard Test Method for Thermal Transmission Properties of Thermally Conductive Electrical Insulation Materials*
- [3] ABE, K. ; HAMAGUCHI, M. ; UMEMURA, T. ; UMEDA, M.: Thermal aging of silicone oil aromatic polyamide insulation systems. In: *IEEE transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* 5 (1998), Nr. 4, S. 578–582
- [4] ABO RAS, M. ; HAUG, R. ; SCHACHT, R. ; MONORY-PLANTIER, C. ; MAY, D. ; WUNDERLE, B. ; WINKLER, T. ; MICHEL, B.: Automated test system for in-situ testing of reliability and aging behaviour of thermal interface materials. In: *NSIT Nanotechnology Conference and Expo* Bd. 2, 2011. – ISBN 1–439–87139–6
- [5] ALAM, M.O. ; BAILEY, C.: *Advanced Adhesives in Electronics: Materials, Properties and Applications*. Elsevier Science, 2011 (Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials). – ISBN 978–0–857–09289–2
- [6] BARNES, H.A. ; HUTTON, J.F. ; WALTERS, K.: *An Introduction to Rheology*. Elsevier Science, 1989 (Annals of Discrete Mathematics). – ISBN 978–0–444–87140–4
- [7] BARTZ, W.J.: *Viskosität und Fliessverhalten: Glossary*. Expert-Verlag, 1994 (Handbuch der Tribologie und Schmierungstechnik). – ISBN 978–3–816–91094–7
- [8] BEHZADFAR, E. ; ABDOLRASOULI, M.H. ; SHARIF, F. ; NAZOCKDAST, H.: Effect of solid loading and aggregate size on the rheological behavior of pdms/calcium carbonate suspensions. In: *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 26 (2009), Nr. 4, S. 713–721
- [9] BEJAN, A. ; KRAUS, A. D.: *Heat Transfer Handbook*. Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons, 2003. – ISBN 0–471–39015–1

- [10] BERTSCHE, B. ; GÖHNER, P. ; JENSEN, U. ; SCHINKÖTHE, W. ; WUNDERLICH, H.J.: *Zuverlässigkeit mechatronischer Systeme: Grundlagen und Bewertung in frühen Entwicklungsphasen*. Springer Berlin Heidelberg, 2009 (VDI-Buch). – ISBN 978–3–540–85091–5
- [11] BERTSCHE, B. ; LECHNER, G.: *Zuverlässigkeit im Maschinenbau: Ermittlung von Bauteil- und System-Zuverlässigkeiten*. Springer Berlin Heidelberg, 2013. – ISBN 978–3–662–11006–5
- [12] BJORNEKLETT, A. ; TUHUS, T. ; HALBO, L. ; KRISTIANSEN, H.: Thermal resistance, thermomechanical stress and thermal cycling endurance of silicon chips bonded with adhesives. In: *[1993 Proceedings] Ninth Annual IEEE Semiconductor Thermal Measurement and Management Symposium*, 1993, S. 136–143
- [13] BROWN, R. L. ; HAWKSLEY, P. G. W.: Effect of Container Walls on Packing Density of Particles. In: *Nature* 157 (1946), Mai, S. 585. <http://dx.doi.org/10.1038/157585a0>. – DOI 10.1038/157585a0
- [14] BRUGGEMAN, Von D.: Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen. In: *Annalen der Physik* 416 (1935), Nr. 7, S. 636–664
- [15] BUTT, H.-J. ; KAPPL, M.: Normal capillary forces. In: *Advances in Colloid and Interface Science* 146 (2009), Nr. 1, S. 48–60. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2008.10.002>. – DOI 10.1016/j.cis.2008.10.002. – ISSN 0001–8686
- [16] CAZES, J.: *Analytical Instrumentation Handbook, Third Edition*. CRC Press, 2004. – ISBN 978–0–849–39039–5
- [17] CHIU, C.P. ; CHANDRAN, B. ; MELLO, K. ; KELLEY, K.: An accelerated reliability test method to predict thermal grease pump-out in flip-chip applications. In: *2001 Proceedings. 51st Electronic Components and Technology Conference (Cat. No.01CH37220)*, 2001. – ISSN 0569–5503, S. 91–97
- [18] CHU, T.-M. G. ; HALLORAN, J. W.: High-Temperature Flow Behavior of Ceramic Suspensions. In: *Journal of the American Ceramic Society* 83 (2010), Nr. 9,

- S. 2189–2195. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01534.x>.
– DOI 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01534.x
- [19] CZICHOS, H. ; SAITO, T. ; SMITH, L.: *Springer Handbook of Materials Measurement Methods*. Berlin Heidelberg : Springer, 2006. – ISBN 3-540-20785-6
- [20] DAL, S. L. B.: Degradation mechanisms of siloxane-based thermal interface materials under reliability stress conditions. In: *Reliability Physics Symposium Proceedings, 42nd Annual, IEEE International* IEEE, 2004, S. 537–542
- [21] DUE, J. ; ROBINSON, A. J.: Reliability of thermal interface materials: A review. In: *Applied Thermal Engineering* 50 (2013), Nr. 1, S. 455 – 463. <http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2012.06.013>. – DOI 10.1016/j.applthermaleng.2012.06.013. – ISSN 1359-4311
- [22] ENGE, W.: *Thermodiffusion in Polymermischungen*. Cuvillier, 2004. – ISBN 978-3-865-372826-
- [23] ENSS, C. ; HUNKLINGER, S.: *Tieftemperaturphysik*. Springer Berlin Heidelberg, 2011. – ISBN 978-3-642-57265-4
- [24] EVERY, A.G. ; TZOU, Y. ; HASSELMAN, D.P.H. ; RAJ, R.: The effect of particle size on the thermal conductivity of ZnS/diamond composites. In: *Acta Metallurgica et Materialia* 40 (1992), Nr. 1, S. 123–129. [http://dx.doi.org/10.1016/0956-7151\(92\)90205-S](http://dx.doi.org/10.1016/0956-7151(92)90205-S). – DOI 10.1016/0956-7151(92)90205-S. – ISSN 0956-7151
- [25] EVGIN, T. ; KOCA, H. D. ; HORNY, N. ; TURGUT, A. ; TAVMAN, I. H. ; CHIRTOC, M. ; OMASTOVÁ, M. ; NOVAK, I.: Effect of aspect ratio on thermal conductivity of high density polyethylene/multi-walled carbon nanotubes nanocomposites. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 82 (2016), S. 208–213. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.12.013>. – DOI 10.1016/j.compositesa.2015.12.013. – ISSN 1359-835X
- [26] FEULNER, G. ; SENDLINGER, A.: *Naturwissenschaften: Daten, Fakten, Ereignisse und Personen*. Compact-Verlag, 2008 (Compact-Taschenbuch). – ISBN 978-3-817-46605-4

- [27] FOCKE, W. ; WESTHUIZEN, I. van d.: Oxidation induction time and oxidation onset temperature of polyethylene in air: Testing Gimzewski's postulate. 99 (2010), S. 285–293
- [28] FRICK, A. ; STERN, C.: *Einführung in die Kunststoffprüfung: Prüfmethoden und Anwendungen*. Carl Hanser Verlag GmbH & Company KG, 2017. – ISBN 978-3-446-44988-6
- [29] FUCHS, A.: *Flockungsverhalten von Latex-Suspensionen bei Adsorption kationischer Polyelektrolyte verschiedener Molmassen und Ladungsdichten*. Utz, Wiss., 1998. – ISBN 978-3-896-75420-2
- [30] GELEST, Inc.: *Silicone Fluids: Stable, Inert Media. Engineering and Design Properties for: Heat Transfer, Mechanical, Lubrication, Smart Fluid, Dielectric and Optical Applications*. https://www.gelest.com/wp-content/uploads/Goods-PDF-brochures-inert_silicones_2013.pdf. Version: 2012
- [31] GOEL, N. ; ANOOP, T.K. ; BHATTACHARYA, A. ; A. CERVANTES, J. ; MONGIA, R.K. ; V. MACHIROUTU, S. ; LIN, H.-L. ; HUANG, Y.-C. ; FAN, K.-C. ; DENQ, B.-L. ; LIU, C.-H. ; LIN, C.-H. ; TIEN, C.-W. ; PAN, J.-H.: Technical Review of Characterization Methods for Thermal Interface Materials (TIM). (2008), S. 248–258. ISBN 978-1-4244-1700-1
- [32] GÖPFERT, I. ; BRAUN, D. ; SCHULZ, M.: *Automobillogistik: Stand und Zukunftstrends*. Springer Fachmedien Wiesbaden, 2013. – ISBN 978-3-658-01582-4
- [33] GOTTSTEIN, G.: *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik: Physikalische Grundlagen*. Springer Berlin Heidelberg, 2013 (Springer-Lehrbuch). – ISBN 978-3-642-36603-1
- [34] GOWDA, A. ; ESLER, D. ; PAISNER, S. N. ; TONAPI, S. ; NAGARKAR, K. ; SRIHARI, K.: Reliability testing of silicone-based thermal greases [IC cooling applications]. In: *Semiconductor Thermal Measurement and Management IEEE Twenty First Annual IEEE Symposium, 2005*, 2005. – ISSN 1065-2221, S. 64–71
- [35] GOWDA, A. ; ESLER, D. ; TONAPI, S. ; NAGARKAR, K. ; SRIHARI, K.: Voids in thermal interface material layers and their effect on thermal performance.

- In: *Proceedings of 6th Electronics Packaging Technology Conference (EPTC 2004)* (IEEE Cat. No.04EX971), 2004, S. 41–46
- [36] GOWDA, A. ; PAISNER, S. N. ; TONAPI, S. ; MENEGHETTI, P. ; HANS, P. ; STROSAKER, G. ; ACHARYA, A. ; NAGARKAR, K. ; SRIHARI, K.: Spherical boron nitride fillers for high performance thermal greases. In: *2005 7th Electronic Packaging Technology Conference* Bd. 2, 2005, S. 8 pp.
- [37] GOWDA, A. ; ZHONG, A. ; ESLER, D. ; DAVID, J. ; SANDEEP, T. ; SRIHARI, K. ; SCHATTENMANN, F.: Design of a high reliability and low thermal resistance interface material for microelectronics. In: *Proceedings of the 5th Electronics Packaging Technology Conference (EPTC 2003)*, 2003, S. 557–562
- [38] GRACO BVBA: Vorteile der Verwendung von dispensierbaren Wärmeleitmaterialien. In: *Adhäsion Kleben & Dichten* 61 (2017), Aug, Nr. 7, S. 40–43. <http://dx.doi.org/10.1007/s35145-017-0063-1>. – DOI 10.1007/s35145-017-0063-1. – ISSN 2192-8681
- [39] GRATZ, Kristin: *Über den Wärmetransport von Karbonaten - Untersuchungen der Temperaturleitfähigkeit wasserfreier Karbonate*. Berlin : Freie Universität Berlin, 2006 http://www.diss.fu-berlin.de/diss/receive/FUDISS_thesis_000000002218. – ISBN 978-0-387-25100-4
- [40] GRAVE, R: *Die Fahrzeugarchitektur des autonomen Fahrens*. <https://www.heise.de/developer/artikel/Die-Fahrzeugarchitektur-des-autonomen-Fahrens-3568991.html?seite=all>
- [41] GROSS, R. ; MARX, A.: *Festkörperphysik*. De Gruyter, 2018 (De Gruyter Studium). – ISBN 978-3-110-55928-6
- [42] GRUYTER, D.: *Materialien und Systeme*. De Gruyter, 2015 (De Gruyter Studium). – ISBN 978-3-110-39886-1
- [43] HABENICHT, G.: *Kleben: Grundlagen, Technologie, Anwendungen*. Springer Berlin Heidelberg, 2013. – ISBN 978-3-662-08087-0

- [44] HAHN, D. W. ; ÖZİŞİK, M. N.: Heat Conduction. In: *John Wiley & Sons* (2012)
- [45] HAIBACH, E.: *Betriebsfestigkeit: Verfahren und Daten zur Bauteilberechnung*. Springer Berlin Heidelberg, 2006 (VDI-Buch). – ISBN 978–3–540–29363–7
- [46] HAIST, M.: *Zur Rheologie und den physikalischen Wechselwirkungen bei Zementsuspensionen*. KIT Scientific Publ., 2010 (Karlsruher Reihe Massivbau, Baustofftechnologie, Materialprüfung). – ISBN 978–3–866–44475–1
- [47] HAN, Z. ; FINA, A.: Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review. In: *Progress in Polymer Science* 36 (2011), Nr. 7, S. 914–944. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.11.004>. – DOI 10.1016/j.progpolymsci.2010.11.004. – ISSN 0079–6700
- [48] HANNACH, T.: *Ermittlung von Lebensdauergleichungen vom Coffin-Manson- und Morrowtyp für bleihaltige und bleifreie Weichlote durch Kombination von FE und Experiment*. Cuvillier, 2010
- [49] HANSSON, J. ; ZANDÉN, C. ; YE, L. ; LIU, J.: Review of current progress of thermal interface materials for electronics thermal management applications. In: *2016 IEEE 16th International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO)*, 2016, S. 371–374
- [50] HEINTZ, S. C.: *Über die Auswirkung von Scherbelastung auf das rheologische und elektrische Verhalten von Kohlenstoffnanoröhrchen/Epoxid Suspensionen*, Technische Universität Hamburg, Diss., 2012
- [51] HERWIG, H. ; MOSCHALLSKI, A.: *Wärmeübertragung*. 3. Auflage. Springer Vieweg, 2014. – ISBN 978–3–658–06208–8
- [52] HOCHSTEIN, B. ; BRUMMER, R.: *Rheologische Grundlagen und Relevanz in der kosmetischen Industrie*. Behr, Hamburg, 2012. – ISBN 978–3–89947–869–3
- [53] HUEBENER, R.: *Leiter, Halbleiter, Supraleiter - Eine Einführung in die Festkörperphysik: Für Physiker, Ingenieure und Naturwissenschaftler*. Springer Berlin Heidelberg, 2014. – ISBN 978–3–642–34879–2

- [54] ISLAM, N. ; LEE, S. ; JIMAREZ, M. ; LEE, J. ; GALLOWAY, J.: TIM degradation in flip chip packages. In: *2008 11th Intersociety Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems*, 2008. – ISSN 1087–9870, S. 259–265
- [55] KHUU, V. ; OSTERMAN, M. ; BAR-COHEN, A. ; PECHT, M.: Effects of Temperature Cycling and Elevated Temperature/Humidity on the Thermal Performance of Thermal Interface Materials. In: *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability* 9 (2009), Sept, Nr. 3, S. 379–391. <http://dx.doi.org/10.1109/TDMR.2009.2025367>. – DOI 10.1109/TDMR.2009.2025367. – ISSN 1530–4388
- [56] KOCHETOV, R. ; KOROBKO, A. ; ANDRITSCH, T. ; MORSHUIS, P. ; PICKEN, S. J. ; J. SMIT, J.: Three-phase lewis-nielsen model for the thermal conductivity of polymer nanocomposites. (2011), S. 338–341
- [57] KOHAUPT, B.: *Praxiswissen Chemie für Techniker und Ingenieure*. Vieweg+Teubner Verlag, 2013 (Aus dem Programm Grundlagen und Anwendungen der Technik). – ISBN 978–3–663–07703–9
- [58] KOHN, H. ; GONELL, H.W.: Schüttungskenngrößen staubförmiger (dispenser) Stoffe und ihre Messung. In: *Staub* 23 (1950), S. 420
- [59] KOLLENBERG, W.: *Technische Keramik: Grundlagen, Werkstoffe, Verfahrenstechnik*. Essen : Vulkan-Verlag, 2004. – ISBN 3–8027–2927–7
- [60] KOPITZKI, K. ; HERZOG, P.: *Einführung in die Festkörperphysik*. Vieweg+Teubner Verlag, 2007 (Lehrbuch Physik). – ISBN 978–3–835–10144–9
- [61] KUMLUTAŞ, D. ; TAVMAN, İ. H. ; ÇOBAN, M. T.: Thermal conductivity of particle filled polyethylene composite materials. In: *Composites Science and Technology* 63 (2003), Nr. 1, S. 113–117. [http://dx.doi.org/10.1016/S0266-3538\(02\)00194-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0266-3538(02)00194-X). – DOI 10.1016/S0266–3538(02)00194–X. – ISSN 0266–3538
- [62] KURZWEIL, P. ; FRENZEL, B. ; GEBHARD, F.: *Physik Formelsammlung: mit Erläuterungen und Beispielen aus der Praxis für Ingenieure und Naturwissen-*

- schaftler*. Vieweg+Teubner Verlag, 2009 (Naturwissenschaftliche Grundlagen). – ISBN 978-3-834-80875-2
- [63] LAUTH, G.r J. ; KOWALCZYK, J.: *Einführung in die Physik und Chemie der Grenzflächen und Kolloide*. Berlin Heidelberg : Springer, 2016. – ISBN 978-3-662-47018-3
- [64] LEE, D. I.: Packing of Spheres and its effects on the viscosity of suspensions. In: *Journal of Paint Technology* 42 (1970), November, Nr. 550, S. 579–587. – ISSN 0022-3352
- [65] LEE, Y. J.: Thermo-mechanical properties of high performance thermal interface gap filler pads. In: *2010 12th IEEE Intersociety Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems*, 2010. – ISSN 1087-9870, S. 1–8
- [66] LIANG, J.Z. ; LIU, G.S.: A new heat transfer model of inorganic particulate-filled polymer composites. In: *Journal of materials science* 44 (2009), Nr. 17, S. 4715–4720
- [67] LUTZ, P. ; FREYMUTH, H. ; FISCHER, H.M.: *Lehrbuch der Bauphysik*. Teubner, 2002. – ISBN 978-3-519-45014-6
- [68] MADELUNG, O. ; RÖSSLER, U. ; SCHULZ, M.: *Zinc oxide (ZnO) thermal conductivity*. Springer Berlin Heidelberg, 1999. – 1–5 S. – ISBN 978-3-540-31359-5
- [69] MALCHEREK, A.: Zur Beschreibung der rheologischen Eigenschaften von Flüssigschlickern. In: *Die Küste*, 77 (2010), Nr. 77, S. 135–178
- [70] MEZGER, T. G.: *Das Rheologie Handbuch*. 2. Hannover : Vincentz Network, 2006. – ISBN 3-87870-175-6
- [71] MOLINA, J.M. ; NARCISO, J. ; WEBER, L. ; MORTENSEN, A. ; LOUIS, E.: Thermal conductivity of Al-SiC composites with monomodal and bimodal particle size distribution. In: *Materials Science and Engineering: A* 480 (2008), Nr. 1, S. 483–488. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2007.07.026>. – DOI /10.1016/j.msea.2007.07.026. – ISSN 0921-5093

- [72] MÖLLER, A.: *Modellierung der Dispergierbarkeit nanokristalliner Al₂O₃-und ZrO₂-Pulver*, Technische Universität, Diss., 2000
- [73] MOORE, W.J. ; PATERNO, W.: *Grundlagen der Physikalischen Chemie*. De Gruyter, 1990. – ISBN 978-3-110-09941-6
- [74] MÜELLER, S. ; LLEWELLIN, E.W. ; MADER, H.M.: The rheology of suspensions of solid particles. In: *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* Bd. 466 The Royal Society, 2010, S. 1201–1228
- [75] MÜLLER, C. ; DENECKE, L.: *Stochastik in den Ingenieurwissenschaften: Eine Einführung mit R*. Springer Berlin Heidelberg, 2013 (Statistik und ihre Anwendungen). – ISBN 978-3-642-38960-3
- [76] MÜLLER, Christian: *Zur statistischen Auswertung experimenteller Wöhlerlinien*, Diss., 2015
- [77] MÜLLER, I.: *Grundzüge der Thermodynamik: mit historischen Anmerkungen*. Springer Berlin Heidelberg, 2013. – ISBN 978-3-642-56474-1
- [78] MÜLLER, R.: *Thermodynamik: Vom Tautropfen zum Solarkraftwerk*. De Gruyter, 2016 (De Gruyter Studium). – ISBN 978-3-110-44533-6
- [79] NARASIMHAN, S. ; XI, H. ; LEE, C.: *Phase Change Materials: Alternative to Thermal Grease for Networking Applications*. <https://www.slideshare.net/ThermalManagementHoneywell/phase-change-materials-networking-applications-60615511>
- [80] NARASIMHAN, T.N.: Fourier's heat conduction equation: History, influence, and connections. In: *Reviews of Geophysics* 37, Issue 1 (1999), February, S. 2011
- [81] NIELSEN, L. E.: The thermal and electrical conductivity of two-phase systems. In: *Industrial & Engineering chemistry fundamentals* 13 (1974), Nr. 1, S. 17–20
- [82] NNEBE, I. M. ; FEGER, C.: Drainage-Induced Dry-Out of Thermal Greases. In: *IEEE Transactions on Advanced Packaging* 31 (2008), Aug, Nr.

- 3, S. 512–518. <http://dx.doi.org/10.1109/TADVP.2008.924231>. – DOI 10.1109/TADVP.2008.924231. – ISSN 1521–3323
- [83] OPPEN, G. ; BUSCH, M. ; LÜDERS, K.: *Quantenphysik - Atomare Teilchen und Festkörper*. De Gruyter, 2015. – ISBN 978–3–110–22672–0
- [84] OUSTEN, J. ; KHATIR, Z. ; MÉNAGER, L.: Study of thermal interfaces aging for power electronics applications. In: *2011 27th Annual IEEE Semiconductor Thermal Measurement and Management Symposium*, 2011. – ISSN 1065–2221, S. 10–17
- [85] O.V.: *Elektronik-Anteil im Auto*. <https://www.welt.de/motor/news/article120418644/Elektronik-Anteil-im-Auto.html>
- [86] O.V.: *Gap Filler 1000 - Features and Benefits*. https://www.bergquistcompany.com/thermal_materials/gap_filler/gap-filler-1000.html
- [87] O.V.: *Informationsbroschüre B. Eng. Elektrotechnik im Fahrzeug*. https://www.thi.de/fileadmin/daten/weiterbildung/Dokumente_Studiengaenge_IAW/Elektrotechnik_im_Fahrzeug/Flyer_BE_download.pdf
- [88] O.V.: *Keratherm Produktkatalog*. https://www.kerafol.com/fileadmin/user_upload/Thermalmanagement/downloads/2018/Kerafol_Katalog_Keratherm_03-18.pdf
- [89] O.V.: *Laserbeugung*. <https://www.sympatec.com/de/partikelmesstechnik/sensoren/laserbeugung/>
- [90] PAISNER, S. N. ; TOUZELBAEV, M. ; REFAI-AHMED, G. ; YANG, Y.: New developments for a no-pump-out high-performance thermal grease. In: *2010 12th IEEE Intersociety Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems*, 2010. – ISSN 1087–9870, S. 1–4
- [91] PARZINGER, S.: *Analytische Modellierung der temperatur-und gasdruckabhängigen effektiven Wärmeleitfähigkeit von Pulvern*. Verlag Dr. Hut, 2014
- [92] PFEIFER, T. ; PROFOS, P.: *Handbuch der industriellen Meßtechnik*. 6. Auflage. München Wien : R. Oldenbourg, 1994. – ISBN 978–3–486–22592–8

- [93] PIETRAK, K. ; WIŚNIEWSKI, T. S.: A review of models for effective thermal conductivity of composite materials. In: *Journal of Power Technologies* 95 (2014), Nr. 1, S. 14–24
- [94] PROGELHOF, R.C. ; THRONE, J.L. ; RUETSCH, R.R.: Methods for predicting the thermal conductivity of composite systems: a review. In: *Polymer Engineering & Science* 16 (1976), Nr. 9, S. 615–625
- [95] RADAJ, D. ; VORMWALD, M.: *Ermüdungsfestigkeit: Grundlagen für Ingenieure*. Springer Berlin Heidelberg, 2007. – ISBN 978–3–540–71459–0
- [96] RAMASWAMY, C. ; SHINDE, S. ; POMPEO, F. ; SABLINSKI, W. ; BRADLEY, S.: Phase change materials as a viable thermal interface material for high-power electronic applications. In: *The Ninth Intersociety Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena In Electronic Systems (IEEE Cat. No.04CH37543)* Bd. 2, 2004, S. 687–691 Vol.2
- [97] REISCH, M.: *Elektronische Bauelemente: Funktion, Grundschaltungen, Modellierung mit SPICE*. Springer Berlin Heidelberg, 2013. – ISBN 978–3–662–06987–5
- [98] RIVIÈRE, L. ; LONJON, A. ; DANTRAS, E. ; LACABANNE, C. ; OLIVIER, P. ; GLEIZES, N. R.: Silver fillers aspect ratio influence on electrical and thermal conductivity in PEEK/Ag nanocomposites. In: *European Polymer Journal* 85 (2016), S. 115–125
- [99] RUTGERS, R: Packing of spheres. In: *Nature* 193 (1962), Nr. 4814, S. 465
- [100] SALMANG, H. ; TELLE, R. ; SCHOLZE, H.: *Keramik*. Springer Berlin Heidelberg, 2006. – ISBN 978–3–540–63273–3
- [101] SARVAR, F. ; WHALLEY, D. C. ; CONWAY, P. P.: Thermal Interface Materials - A Review of the State of the Art. In: *2006 1st Electronic Systemintegration Technology Conference* Bd. 2, 2006, S. 1292–1302
- [102] SAUCIUC, I. ; YAMAMOTO, R. ; CULIC-VISKOTA, J. ; YOSHIKAWA, T. ; JAIN, S. ; YAJIMA, M. ; LABANOK, N. ; AMOAH-KUSI, C.: Carbon based Thermal Interface Material for high performance cooling applications. In: *Fourteenth*

- Intersociety Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems (ITherm)*, 2014. – ISSN 1087–9870, S. 426–434
- [103] SCHWARZ, R.: Die Chemie der Silikone. In: *Naturwissenschaften* 34 (1947), Nr. 9, S. 285–288
- [104] SCOTT, G. D.: Packing of spheres: packing of equal spheres. In: *Nature* 188 (1960), Nr. 4754, S. 908
- [105] SHAHIL, K. M. F. ; GOYAL, V. ; GULOTTY, R. ; BALANDIN, A. A.: Graphene fillers for ultra-efficient thermal interface materials. In: *2012 IEEE Silicon Nanoelectronics Workshop (SNW)*, 2012. – ISSN 2161–4644, S. 1–2
- [106] SHINDÉ, S. L. ; GOELA, J.: *High Thermal Conductivity Materials*. New York : Springer, 2006. – ISBN 978–0–387–25100–4
- [107] SMITH, W. O. ; FOOTE, Paul D. ; BUSANG, P. F.: Packing of Homogeneous Spheres. In: *Phys. Rev.* 34 (1929), Nov, S. 1271–1274. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.34.1271>. – DOI 10.1103/PhysRev.34.1271
- [108] STEPHAN, D.: *Nanomaterialien im Bauwesen: Stand der Technik, Herstellung, Anwendung und Zukunftsperspektiven*. Kassel University Press, 2011 (Schriftenreihe Baustoffe und Massivbau). – ISBN 978–3–862–19067–6
- [109] TAO, Y. ; YANG, Z. ; LU, XiaoLu ; TAO, G. ; XIA, Y. ; WU, H.: Influence of filler morphology on percolation threshold of isotropical conductive adhesives (ICA). In: *Science China Technological Sciences* 55 (2012), Jan, Nr. 1, S. 28–33. <http://dx.doi.org/10.1007/s11431-011-4651-2>. – DOI 10.1007/s11431-011-4651-2. – ISSN 1869–1900
- [110] TONG, T.W.: *Thermal Conductivity 22*. Taylor & Francis, 1994 (Thermal conductivity). – ISBN 978–1–566–76172–7
- [111] TOULOUKIAN, Y.S. ; POWELL, R.W. ; HO, C.Y. ; KLEMENS, P.G.: *Thermophysical Properties of Matter - The TPRC Data Series*. Volume 2 - Thermal Conductivity - Nonmetallic Solids. Purdue University, Indiana : Springer, 1971. – ISBN 306–67022–4

- [112] ÜBLER, W.: *Erhöhung der thermischen Leitfähigkeit elektrisch isolierender Polymerwerkstoffe*, Diss., 2002
- [113] VASS-VARNAI, A. ; SARKANY, Z. ; RENCZ, M.: Method for in-situ reliability testing of TIM samples. In: *2009 15th International Workshop on Thermal Investigations of ICs and Systems*, 2009, S. 219–223
- [114] VISWANATH, R ; VIJAY, W ; WATWE, A ; LEBONHEUR, V: Thermal performance challenges from silicon to systems. 4 (2000), S. 1–16
- [115] WANG, L. ; ZHOU, X. ; WEI, X.: *Heat conduction - Mathematical Models and Analytical Solutions*. Berlin Heidelberg : Springer, 2008. – ISBN 978–3–540–74303–3
- [116] WANG, T. H. ; CHEN, H.-Y. ; LEE, C.-C. ; LAI, Y.-S.: High-power-used thermal gel degradation Evaluation on board-level HFCBGA subjected to reliability tests. In: *2009 4th International Microsystems, Packaging, Assembly and Circuits Technology Conference*, 2009. – ISSN 2150–5934, S. 465–468
- [117] WEFERS, K. ; MISRA, C.: Oxides and hydroxides of aluminum. (1987)
- [118] WELTZIEN, W.: *Über Silikone und ihre Anwendung in der Textilveredlung*. VS Verlag für Sozialwissenschaften, 2013 (Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen). – ISBN 978–3–663–04472–7
- [119] XU, Y. ; CHUNG, D. D. L.: Increasing the thermal conductivity of boron nitride and aluminum nitride particle epoxy-matrix composites by particle surface treatments. In: *Composite Interfaces* 7 (2000), Nr. 4, S. 243–256. <http://dx.doi.org/10.1163/156855400750244969>. – DOI 10.1163/156855400750244969
- [120] YANG, H.-S. ; BAI, G.-R. ; THOMPSON, L.J. ; EASTMAN, J.A.: Interfacial thermal resistance in nanocrystalline yttria-stabilized zirconia. In: *Acta Materialia* 50 (2002), Nr. 9, S. 2309–2317. [http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454\(02\)00057-5](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00057-5). – DOI 10.1016/S1359–6454(02)00057–5. – ISSN 1359–6454
- [121] YEO, S. ; BANEY, R. ; SUBHASH, . ; TULENKO, J.: The influence of SiC particle size and volume fraction on the thermal conductivity of spark plasma

- sintered UO₂-SiC composites. In: *Journal of Nuclear Materials* 442 (2013), Nr. 1, S. 245–252. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.09.003>. – DOI 10.1016/j.jnucmat.2013.09.003. – ISSN 0022–3115
- [122] ZARE, Y.: Development of Halpin-Tsai model for polymer nanocomposites assuming interphase properties and nanofiller size. In: *Polymer Testing* 51 (2016), S. 69–73. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2016.02.010>. – DOI 10.1016/j.polymertesting.2016.02.010. – ISSN 0142–9418